

02 SEP 2004

PCT/JP 03/02154  
18.04.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2003年 2月14日

出 願 番 号

Application Number:

特願2003-036747

[ST.10/C]:

[JP2003-036747]

出 願 人

Applicant(s):

昭和電工株式会社

REC'D 09 MAY 2003

WIPO

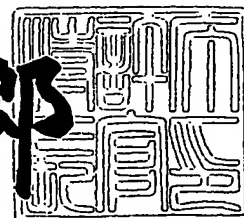
PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 3月 4日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3012814

【書類名】 特許願

【整理番号】 1033293

【提出日】 平成15年 2月14日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 B01J 29/00

【発明の名称】 チタノシリケート、その製造方法およびチタノシリケートを用いた酸化化合物の製造方法

【請求項の数】 34

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市麻生区上麻生 4 - 2 9 - 1 - 3 0 9

    【氏名】 辰巳 敬

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区小菅ヶ谷 1 - 5   1 - 2 1 4 号

    【氏名】 呉 鵬

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 - 1   昭和電工株式会社  
総合研究所 川崎研究室内

    【氏名】 辻 勝行

【特許出願人】

    【識別番号】 000002004

    【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100077517

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 石田 敬

    【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】

    【識別番号】 100092624

    【弁理士】

【氏名又は名称】 鶴田 準一

【選任した代理人】

【識別番号】 100089901

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉井 一男

【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

【選任した代理人】

【識別番号】 100081330

【弁理士】

【氏名又は名称】 樋口 外治

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002- 61541

【出願日】 平成14年 3月 7日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2003- 26530

【出願日】 平成15年 2月 3日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0200971

【プルーフの要否】 要

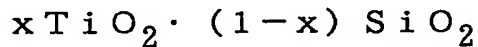
【書類名】 明細書

【発明の名称】 チタノシリケート、その製造方法およびチタノシリケートを用いた酸化化合物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 脱水状態で測定した赤外吸収スペクトルにおいて、該吸光度スペクトルが  $930 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  に極大値をもつ吸収帯を有することを特徴とする組成式 (1) で表されるチタノシリケート。

組成式 (1)



(式中  $x$  は  $0.0001 \sim 0.2$  である。)

【請求項 2】 脱水状態で測定した赤外吸収スペクトルにおいて、該吸光度スペクトルの  $900 \sim 950 \text{ cm}^{-1}$  の領域における最大値が  $930 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  の範囲に存在することを特徴とする請求項 1 に記載のチタノシリケート。

【請求項 3】 脱水状態で測定した赤外吸収スペクトルにおいて、該吸光度スペクトルの  $900 \sim 950 \text{ cm}^{-1}$  の領域における最大値が  $930 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  の範囲に存在することを特徴とする請求項 2 に記載のチタノシリケート。

【請求項 4】 脱水状態で測定した赤外吸収スペクトルにおいて、該吸光度スペクトルが  $930 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  に加えて  $1010 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  にも極大値をもつ吸収帯を有することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のチタノシリケート。

【請求項 5】 脱水状態で測定した赤外吸収スペクトルにおいて、該吸光度スペクトルが  $930 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  に加えて  $865 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  にも極大値を有する吸収帯を有することを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のチタノシリケート。

【請求項 6】 下記表 1 に記載した粉末 X 線回折線で特徴づけられる構造コード MWW 構造もしくは MWW 型類似構造を有する結晶性チタノシリケートであることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のチタノシリケート。

【表 1】

表 1 MWW構造の与える粉末X線回折線

d / Å	相対強度
	(s : 強い、m : 中程度、w : 弱い)
12.3±0.6	s
11.0±0.6	s
8.8±0.5	s
6.2±0.4	m
5.5±0.3	w
3.9±0.2	m
3.7±0.2	w
3.4±0.2	s

(表中、「d / Å」は、格子面間隔 d の単位がオングストロームであることを示す。)

【請求項 7】 x が 0.001～0.2であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載のチタノシリケート。

【請求項 8】 請求項 1～7 のいずれかに記載のチタノシリケートを製造する方法において、該製造方法が以下の第 1 工程～第 4 工程を含むことを特徴とするチタノシリケートの製造方法。

#### 第 1 工程

テンプレート化合物、硼素含有化合物、ケイ素含有化合物および水を含む混合物を加熱して前駆体 (A) を得る工程

#### 第 2 工程

第 1 工程で得た前駆体 (A) を酸処理する工程

#### 第 3 工程

第 2 工程で得た酸処理された前駆体 (A) をテンプレート化合物、チタン含有

化合物および水を含む混合物と共に加熱して前駆体（B）を得る工程

#### 第4工程

第3工程で得られた前駆体（B）を焼成してチタノシリケートを得る工程

【請求項9】 第1工程と第2工程の間に以下の第1-2工程を行い、第2工程で第1-2工程で得られた物質を前駆体（A）のかわりに用いることを特徴とする請求項8に記載のチタノシリケートの製造方法。

#### 第1-2工程

第1工程で得た前駆体（A）の一部又は全部を焼成する工程

【請求項10】 第3工程と第4工程の間に以下の第3-2工程を行い、第4工程で第3-2工程で得られた物質を前駆体（B）のかわりに用いることを特徴とする請求項8または9に記載のチタノシリケートの製造方法。

#### 第3-2工程

第3工程で得た前駆体（B）の一部又は全部を酸処理する工程

【請求項11】 第3工程又は第3-2工程と第4工程との間に以下の第3-3工程を行い、第4工程で第3-3工程で得られた物質を前駆体（B）のかわりに用いることを特徴とする請求項8～10のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

#### 第3-3工程

第3工程で得た前駆体（B）もしくは第3-2工程で得た酸処理された前駆体を膨潤剤の存在下で加熱して層状前駆体を膨潤させ、層の重なり方を修飾する工程

【請求項12】 テンプレート化合物が窒素含有化合物であることを特徴とする請求項8～11のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

【請求項13】 窒素化合物がアミンまたは4級アンモニウム塩であることを特徴とする請求項12に記載のチタノシリケートの製造方法。

【請求項14】 窒素含有化合物がピペリジン、ヘキサメチレンイミンおよび両者の混合物からなる群から選ばれた少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項12に記載のゼオライト物質の製造方法。

【請求項15】 硼素含有化合物が硼酸、硼酸塩、酸化硼素、ハロゲン化硼

素およびトリアルキル硼素類からなる群から選ばれた少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項 8～14 のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

【請求項 16】 ケイ素含有化合物がケイ酸、ケイ酸塩、酸化ケイ素、ハロゲン化ケイ素、フュームドシリカ類、テトラアルキルオルトケイ酸エステル類およびコロイダルシリカからなる群から選ばれた少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項 8～15 のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

【請求項 17】 第 1 工程の混合物における硼素とケイ素の割合が、そのモル比で硼素：ケイ素＝0.01～10：1 の範囲であることを特徴とする請求項 8～16 のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

【請求項 18】 第 1 工程の混合物における硼素とケイ素の割合が、そのモル比で硼素：ケイ素＝0.05～10：1 の範囲であることを特徴とする請求項 8～17 のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

【請求項 19】 第 1 工程の混合物における水とケイ素の割合が、そのモル比で水：ケイ素＝5～200：1 の範囲であることを特徴とする請求項 8～18 のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

【請求項 20】 第 1 工程の混合物におけるテンプレート化合物とケイ素の割合が、そのモル比でテンプレート化合物：ケイ素＝0.1～5：1 の範囲であることを特徴とする請求項 8～19 のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

【請求項 21】 第 1 工程での加熱温度が 110℃～200℃の範囲であることを特徴とする請求項 8～20 のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

【請求項 22】 第 2 工程での酸処理に使用する酸が硝酸または硫酸であることを特徴とする請求項 8～21 のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

【請求項 23】 第 3 工程での加熱温度が 110℃～200℃の範囲であることを特徴とする請求項 8～22 のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

【請求項 2 4】 第 4 工程での焼成温度が 2 0 0℃～7 0 0℃の範囲であることを特徴とする請求項 8～2 3 のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

【請求項 2 5】 第 1－2 工程での焼成温度が 2 0 0℃～7 0 0℃の範囲であることを特徴とする請求項 9～2 4 のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

【請求項 2 6】 第 3 工程において、第 2 工程で酸処理された前駆体 (A) とテンプレート化合物、チタン含有化合物および水を含む混合物とをあらかじめ混合した後、加熱することを特徴とする請求項 8～2 5 のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

【請求項 2 7】 第 3 工程において、第 2 工程で酸処理された前駆体 (A)、チタン含有化合物および水を含む混合物と、テンプレート化合物および水を含む混合物とを隔離して仕込み、テンプレート化合物および水を含む混合物の蒸気をチタン含有化合物と前駆体 (A) の混合物に接触させるドライゲル法を用いることを特徴とする請求項 8～2 6 のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

【請求項 2 8】 請求項 1～7 のいずれかに記載のチタノシリケートの存在下に、酸化剤を用いて有機化合物の酸化反応を行うことを特徴とする酸化化合物の製造方法。

【請求項 2 9】 酸化剤が酸素または過酸化物である請求項 2 8 に記載の酸化化合物の製造方法。

【請求項 3 0】 過酸化物が、過酸化水素、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、*t*-アミルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、エチルベンゼンヒドロペルオキシド、シクロヘキシルヒドロペルオキシド、メチルシクロヘキシルヒドロペルオキシド、テトラリンヒドロペルオキシド、イソブチルベンゼンヒドロペルオキシド、エチルナフタレンヒドロペルオキシドおよび過酢酸からなる群から選ばれた少なくとも一種以上の化合物であることを特徴とする請求項 2 9 に記載の酸化化合物の製造方法。

【請求項 3 1】 酸化反応を、アルコール類、ケトン類、ニトリル類および



水からなる群から選ばれた少なくとも一種以上の溶媒存在下に行うことを特徴とする請求項26～30のいずれかに記載の酸化化合物の製造方法。

【請求項32】 有機化合物の酸化反応が炭素－炭素二重結合の酸化反応であることを特徴とする請求項26～31のいずれかに記載の酸化化合物の製造方法。

【請求項33】 有機化合物の酸化反応がエポキシ化反応またはジオール化反応であることを特徴とする請求項26～32のいずれかに記載の酸化化合物の製造方法。

【請求項34】 有機化合物の酸化反応がアンモオキシム化反応であることを特徴とする請求項26～31のいずれかに記載の酸化化合物の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明はチタノシリケート、該チタノシリケートの製造方法、および該チタノシリケートを用いた酸化化合物の製造方法に関する。

##### 【0002】

更に詳しくは、脱水状態で測定した赤外吸収スペクトルにおいて、該スペクトルが $930 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$ に極大値をもつ吸収帯を有することを特徴とするチタノシリケート、該チタノシリケートの製造方法および該チタノシリケートを用いた酸化化合物の製造方法に関する。

##### 【0003】

##### 【従来の技術】

一般に「ゼオライト (Zeolite)」とは、古くは結晶性の多孔質アルミノシリケートの総称であり、構造の基本単位は四面体構造を有する $(\text{SiO}_4)^{4-}$ および $(\text{AlO}_4)^{5-}$ である。しかしながら、近年、アルミノホスフェイト等の他の多くの酸化物にもゼオライト特有の、もしくは類似の構造が存在することが明らかになってきた。

##### 【0004】

また、国際ゼオライト学会（以後、「IZA」と略す。）は、ゼオライトの定

義に関して「Atlas of Zeolite Structure Types (W.Meier,D.H.Meier, D.H.Olsen and Ch.Baerlocher, 5th.Edition, 2001, Elsevier)」(非特許文献1)(以後、「アトラス」と略す。)にまとめ、これによればアルミノシリケート以外でも同様の構造を持つ物質を構造を規定する対象物質として取り上げ、ゼオライト類似物質(Zeolite-like Materials)と呼んでいる。

## 【0005】

この経緯について詳しくは、小野嘉夫、八嶋建明 編、「ゼオライトの科学と工学」、第1～13頁、株式会社 講談社、2000年7月10日発行(非特許文献2)に記載がある。

## 【0006】

本明細書中の「ゼオライト」の定義は、アルミノシリケートのみでなく、チタノシリケート等の類似構造を持つものも含むとする上記の小野嘉夫、八嶋建明 編、「ゼオライトの科学と工学」、第1～2頁、株式会社 講談社、2000年7月10日発行に記載された定義によるものとする。

## 【0007】

また、本明細書でのゼオライトの構造には、IZAにより承認された構造の解明に最初に使用された標準物質の名前に由来するアルファベット大文字3個からなる構造コードを使用する。これはアトラスに収録されたもの、および第5版以降に承認されたものを含む。

## 【0008】

更に、本明細書での「アルミノシリケート」および「チタノシリケート」とは、結晶性/非結晶性の違い、多孔質であるかないか等の性状には一切制限はなく特に断りがない限り全ての性状の「アルミノシリケート」および「チタノシリケート」を指すものとする。

## 【0009】

また、本明細書での「分子ふるい」とは、分子をその大きさによりふるい分ける作用および操作、更にその機能を有する物であり、ゼオライトもその中に含まれる。詳しくは「標準化学用語辞典(日本化学会 編、丸善株式会社 平成3年3月30日 発行)(非特許文献3)」の「分子ふるい」の項に記載がある。

## 【 0 0 1 0 】

近年、ゼオライトの一種であるチタノシリケートを触媒とし、過酸化物を酸化剤とした有機化合物の酸化反応が種々検討されてきた。中でも結晶性チタノシリケートの一種であるTS-1は、その合成方法が米国特許4410501号公報（特許文献1）により開示された後に種々の過酸化物を用いた酸化反応に活性を示すことが見いだされ種々の反応に応用された。その具体例として例えば、過酸化水素、または有機過酸化物を酸化剤としたオレフィン化合物のエポキシ化において、TS-1を触媒とする方法が特公平4-5028号公報（特許文献2）で開示されていることを挙げることができる。

## 【 0 0 1 1 】

TS-1の構造コードは代表的な合成ゼオライトであるZSM-5と同様のMFIであり、酸素10員環を有している。脱水状態で測定したTS-1の赤外吸収スペクトルには $960\text{ cm}^{-1}$ に極大値を持つ吸収帯が見られる。細孔径が0.5 nm以下と比較的小さくエポキシ化可能なオレフィン化合物には制限があり、更にまた反応原料であるオレフィン化合物の細孔内部への拡散速度および生成物であるエポキシ化合物の細孔内からの流出速度が遅く、工業的に十分な反応活性を得ることが困難である。更に、生成物であるエポキシ化合物のエポキシ基の開環反応が起こり、結果として選択率が低下するという問題があった。

## 【 0 0 1 2 】

これに対して特開平7-242649号公報（特許文献3）では、アルミニウムを含まないゼオライトベータ（構造コード：\*BEA）と同様の構造を有する結晶性チタン含有分子ふるいを触媒として、過酸化水素または有機過酸化物を酸化剤にオレフィン化合物のエポキシ化反応を行う方法が開示されている。

## 【 0 0 1 3 】

脱水状態で測定したアルミニウムを含まないゼオライトベータと同様の構造を有する結晶性チタン含有分子ふるいの赤外吸収スペクトルには $960\text{ cm}^{-1}$ に極大値を持つ吸収帯が見られる。

## 【 0 0 1 4 】

\*BEAはTS-1の構造コードMFIに比べて大きな細孔径を有しているの

で、立体的に嵩高い化合物の反応が可能になったり、拡散速度が大きくなって反応速度が向上するといった効果が期待された。実際に当該明細書にはTS-1では反応しない化合物を酸化できるといった例示はあるが、エポキシ化反応の酸化剤として過酸化水素を用いた場合には酸化剤の転化率が低いこと、更にはエポキシドの開環反応が起こってグリコールが生成し選択率の低下が生じるという問題がある。更に、当該公報に記載の分子ふるいでは、活性低下速度が大きい、すなわち触媒寿命が短く再生処理を頻繁に繰り返す必要があり、この点が工業的規模で実施する上で大きな支障となる。

## 【0015】

一方、最近MFIや\*BEAとは異なる、構造コードMWWを有する合成ゼオライトが注目されている。その製造方法については、例えば特開昭63-297210号公報（特許文献4）に開示されている。

## 【0016】

更に、Peng Wu, Takashi Tatsumi, Takayuki Komatsuら(Chemistry Letters 774 (2000) (非特許文献4))によれば、チタン原子を結晶構造中に含有する構造コードMWWの結晶性チタノシリケートを製造し、これを触媒としてシクロヘキセンを過酸化水素を用いて酸化することにより、シクロヘキセンオキシドが製造できると報告されている。脱水状態で測定したチタン原子を結晶構造中に含有する構造コードMWWの結晶性チタノシリケートの赤外吸収スペクトルには $960\text{ cm}^{-1}$ に極大値を持つ吸収帯が見られる。

## 【0017】

しかしながら、目的物の収率はさほど高くなく、エポキシド、ジオールが共に相当量生成していて、選択的にいずれかの化合物を与えるような傾向も見られず、工業的に利用するには問題がある。

## 【0018】

このように、チタノシリケートを触媒とし、過酸化物を酸化剤としたオレフィン化合物の酸化反応について種々の提案がなされているが、工業的に実施することが可能な技術は限られており、更にいずれも適用できるオレフィン化合物の範囲が非常に狭く、多くのオレフィン化合物に対して工業的に適用可能なものはま

だ例がない。

【0 0 1 9】

【特許文献1】

米国特許 4 4 1 0 5 0 1 号公報

【0 0 2 0】

【特許文献2】

特公平 4 - 5 0 2 8 号公報

【0 0 2 1】

【特許文献3】

特開平 7 - 2 4 2 6 4 9 号公報

【0 0 2 2】

【特許文献4】

特開昭 6 3 - 2 9 7 2 1 0 号公報

【0 0 2 3】

【非特許文献1】

Atlas of Zeolite Structure Types (W.Meier,D.H.Meier, D.H.Olson  
and Ch.Baerlocher, 5 th.Edition, 2 0 0 1, Elsevier)

【0 0 2 4】

【非特許文献2】

小野嘉夫、八嶋建明 編、「ゼオライトの科学と工学」、株式会社  
講談社、2 0 0 0 年 7 月 1 0 日発行

【0 0 2 5】

【非特許文献3】

日本化学会編「標準化学用語辞典」、丸善株式会社 平成 3 年 3 月 3  
0 日 発行

【0 0 2 6】

【非特許文献4】

Peng Wu, Takashi Tatsumi, Takayuki Komatsuら (Chemistry Letter  
s 7 7 4 (2 0 0 0) )

【0027】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、酸化反応の触媒に用いることが可能なチタノシリケートの提供、該チタノシリケートの製造方法の提供および該チタノシリケートを用いた酸化反応による酸化化合物の製造方法の提供である。

【0028】

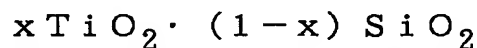
【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討の結果、脱水状態で測定した赤外吸収スペクトルにおいて、該吸光度スペクトルが  $930 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  に極大値をもつ吸収帯を有するチタノシリケートが、酸化反応の触媒として有効に働き、高選択的に目的とする酸化化合物を与えることを見だし本発明を完成させた。

【0029】

即ち、本発明（I）は、脱水状態で測定した赤外吸収スペクトルにおいて、該吸光度スペクトルが  $930 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  に極大値をもつ吸収帯を有することを特徴とする組成式（1）で表されるチタノシリケートである。

組成式（1）



（式中  $x$  は  $0.0001 \sim 0.2$  である。）

【0030】

また、本発明（II）は、本発明（I）のチタノシリケートの製造方法である。

【0031】

更に、本発明（III）は本発明（I）のチタノシリケートの存在下に酸化剤を用いて有機化合物の酸化反応を行うことを特徴とする酸化化合物の製造方法である。

【0032】

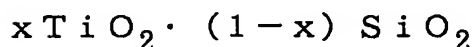
更に、本発明は例えば以下の事項からなる。

【0033】

〔1〕 脱水状態で測定した赤外吸収スペクトルにおいて、該吸光度スペクトル

ルが  $930 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  に極大値をもつ吸収帯を有することを特徴とする組成式 (1) で表されるチタノシリケート。

組成式 (1)



(式中  $x$  は  $0.0001 \sim 0.2$  である。)

【0034】

〔2〕 脱水状態で測定した赤外吸収スペクトルにおいて、該吸光度スペクトルの  $900 \sim 950 \text{ cm}^{-1}$  の領域における最大値が  $930 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  の範囲に存在することを特徴とする〔1〕に記載のチタノシリケート。

【0035】

〔3〕 脱水状態で測定した赤外吸収スペクトルにおいて、該吸光度スペクトルの  $900 \sim 950 \text{ cm}^{-1}$  の領域における最大値が  $930 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  の範囲に存在することを特徴とする〔2〕に記載のチタノシリケート。

【0036】

〔4〕 脱水状態で測定した赤外吸収スペクトルにおいて、該吸光度スペクトルが  $930 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  に加えて  $1010 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  にも極大値をもつ吸収帯を有することを特徴とする〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のチタノシリケート。

【0037】

〔5〕 脱水状態で測定した赤外吸収スペクトルにおいて、該吸光度スペクトルが  $930 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  に加えて  $865 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  にも極大値を有する吸収帯を有することを特徴とする〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のチタノシリケート。

【0038】

〔6〕 下記表2に記載した粉末X線回折線で特徴づけられる構造コードMW W構造もしくはMWW型類似構造を有する結晶性チタノシリケートであることを特徴とする〔1〕～〔5〕のいずれかに記載のチタノシリケート。

【0039】

【表2】

表2 MWW構造の与える粉末X線回折線

d/Å	相対強度
	(s : 強い、m : 中程度、w : 弱い)
12.3±0.6	s
11.0±0.6	s
8.8±0.5	s
6.2±0.4	m
5.5±0.3	w
3.9±0.2	m
3.7±0.2	w
3.4±0.2	s

(表中、「d/Å」は、格子面間隔dの単位がオングストロームであることを示す。)

【0040】

〔7〕 xが0.001～0.2であることを特徴とする〔1〕～〔7〕のいずれかに記載のチタノシリケート。

【0041】

〔8〕 〔1〕～〔7〕のいずれかに記載のチタノシリケートを製造する方法において、該製造方法が以下の第1工程～第4工程を含むことを特徴とするチタノシリケートの製造方法。

#### 第1工程

テンプレート化合物、硼素含有化合物、ケイ素含有化合物および水を含む混合物を加熱して前駆体(A)を得る工程

#### 第2工程

第1工程で得た前駆体(A)を酸処理する工程



### 第3工程

第2工程で得た酸処理された前駆体(A)をテンプレート化合物、チタン含有化合物および水を含む混合物と共に加熱して前駆体(B)を得る工程

### 第4工程

第3工程で得られた前駆体(B)を焼成してチタノシリケートを得る工程

【0042】

〔9〕 第1工程と第2工程の間に以下の第1-2工程を行い、第2工程で第1-2工程で得られた物質を前駆体(A)のかわりに用いることを特徴とする〔8〕に記載のチタノシリケートの製造方法。

### 第1-2工程

第1工程で得た前駆体(A)の一部又は全部を焼成する工程

【0043】

〔10〕 第3工程と第4工程の間に以下の第3-2工程を行い、第4工程で第3-2工程で得られた物質を前駆体(B)のかわりに用いることを特徴とする〔8〕または〔9〕に記載のチタノシリケートの製造方法。

### 第3-2工程

第3工程で得た前駆体(B)の一部又は全部を酸処理する工程

【0044】

〔11〕 第3工程又は第3-2工程と第4工程との間に以下の第3-3工程を行い、第4工程で第3-3工程で得られた物質を前駆体(B)のかわりに用いることを特徴とする〔8〕～〔10〕のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

### 第3-3工程

第3工程で得た前駆体(B)もしくは第3-2工程で得た酸処理された前駆体を膨潤剤の存在下で加熱して層状前駆体を膨潤させ、層の重なり方を修飾する工程

【0045】

〔12〕 テンプレート化合物が窒素含有化合物であることを特徴とする〔8〕～〔11〕のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

【0046】

〔13〕 窒素化合物がアミンまたは4級アンモニウム塩であることを特徴とする〔12〕に記載のチタノシリケートの製造方法。

【0047】

〔14〕 窒素含有化合物がピペリジン、ヘキサメチレンイミンおよび両者の混合物からなる群から選ばれた少なくとも一種以上であることを特徴とする〔12〕に記載のゼオライト物質の製造方法。

【0048】

〔15〕 硼素含有化合物が硼酸、硼酸塩、酸化硼素、ハロゲン化硼素およびトリアルキル硼素類からなる群から選ばれた少なくとも一種以上であることを特徴とする〔8〕～〔14〕のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

【0049】

〔16〕 ケイ素含有化合物がケイ酸、ケイ酸塩、酸化ケイ素、ハロゲン化ケイ素、フュームドシリカ類、テトラアルキルオルトケイ酸エステル類およびコロイダルシリカからなる群から選ばれた少なくとも一種以上であることを特徴とする〔8〕～〔15〕のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

【0050】

〔17〕 第1工程の混合物における硼素とケイ素の割合が、そのモル比で硼素：ケイ素＝0.01～10：1の範囲であることを特徴とする〔8〕～〔16〕のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

【0051】

〔18〕 第1工程の混合物における硼素とケイ素の割合が、そのモル比で硼素：ケイ素＝0.05～10：1の範囲であることを特徴とする〔8〕～〔17〕のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

【0052】

〔19〕 第1工程の混合物における水とケイ素の割合が、そのモル比で水：ケイ素＝5～200：1の範囲であることを特徴とする〔8〕～〔18〕のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

【0053】

〔20〕 第1工程の混合物におけるテンプレート化合物とケイ素の割合が、そのモル比でテンプレート化合物：ケイ素＝0.1～5：1の範囲であることを特徴とする〔8〕～〔19〕のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

【0054】

〔21〕 第1工程での加熱温度が110℃～200℃の範囲であることを特徴とする〔8〕～〔20〕のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

【0055】

〔22〕 第2工程での酸処理に使用する酸が硝酸または硫酸であることを特徴とする〔8〕～〔21〕のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

【0056】

〔23〕 第3工程での加熱温度が110℃～200℃の範囲であることを特徴とする〔8〕～〔22〕のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

【0057】

〔24〕 第4工程での焼成温度が200℃～700℃の範囲であることを特徴とする〔8〕～〔23〕のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

【0058】

〔25〕 第1～2工程での焼成温度が200℃～700℃の範囲であることを特徴とする〔9〕～〔24〕のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

【0059】

〔26〕 第3工程において、第2工程で酸処理された前駆体（A）とテンプレート化合物、チタン含有化合物および水を含有する混合物とをあらかじめ混合した後、加熱することを特徴とする〔8〕～〔25〕のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

【0060】

〔27〕 第3工程において、第2工程で酸処理された前駆体（A）、チタン含有化合物および水を含有する混合物と、テンプレート化合物および水を含有する混合物とを隔離して仕込み、テンプレート化合物および水を含有する混合物の蒸気をチタン含有化合物と前駆体（A）の混合物に接触させるドライゲル法を用

いることを特徴とする〔8〕～〔26〕のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

【0061】

〔28〕 〔1〕～〔7〕のいずれかに記載のチタノシリケートの存在下に、酸化剤を用いて有機化合物の酸化反応を行うことを特徴とする酸化化合物の製造方法。

【0062】

〔29〕 酸化剤が酸素または過酸化物である〔28〕に記載の酸化化合物の製造方法。

【0063】

〔30〕 過酸化物が、過酸化水素、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、*t*-アミルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、エチルベンゼンヒドロペルオキシド、シクロヘキシルヒドロペルオキシド、メチルシクロヘキシルヒドロペルオキシド、テトラリンヒドロペルオキシド、イソブチルベンゼンヒドロペルオキシド、エチルナフタレンヒドロペルオキシドおよび過酢酸からなる群から選ばれた少なくとも一種以上の化合物であることを特徴とする〔29〕に記載の酸化化合物の製造方法。

【0064】

〔31〕 酸化反応を、アルコール類、ケトン類、ニトリル類および水からなる群から選ばれた少なくとも一種以上の溶媒存在下に行うことを特徴とする〔26〕～〔30〕のいずれかに記載の酸化化合物の製造方法。

【0065】

〔32〕 有機化合物の酸化反応が炭素-炭素二重結合の酸化反応であることを特徴とする〔26〕～〔31〕のいずれかに記載の酸化化合物の製造方法。

【0066】

〔33〕 有機化合物の酸化反応がエポキシ化反応またはジオール化反応であることを特徴とする〔26〕～〔32〕のいずれかに記載の酸化化合物の製造方法。

【0067】

〔34〕 有機化合物の酸化反応がアンモオキシム化反応であることを特徴とする〔26〕～〔31〕のいずれかに記載の酸化化合物の製造方法。

【0068】

【発明の実施の形態】

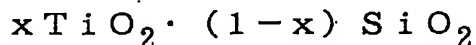
以下、必要に応じて図面を参照しつつ本発明を更に具体的に説明する。以下の記載において量比を表す「部」および「%」は、特に断らない限り質量基準とする。

【0069】

(本発明(I))

まず、本発明(I)について説明する。本発明(I)は、脱水状態で測定した赤外吸収スペクトルにおいて、該吸光度スペクトルが $930 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$ に極大値をもつ吸収帯を有することを特徴とする組成式(1)で表されるチタノシリケートである。

組成式(1)



(式中xは0.0001～0.2である。)

【0070】

本発明(I)のチタノシリケートは、脱水状態で測定した赤外吸収スペクトルにおいて、該吸光度スペクトルが $930 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$ に極大値をもつ吸収帯を有するが、極大値をもつ吸収帯はこれのみに限定されるわけではなく、 $865 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$ 、特には $1010 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$ にも極大値をもつ吸収帯が存在しても良い。また、一般のチタノシリケートに見られる $960 \text{ cm}^{-1}$ に極大値をもつ吸収帯を併有していても良いが、より好ましくは、脱水状態で測定した赤外吸収スペクトルにおいて、該吸光度スペクトルの $900 \sim 950 \text{ cm}^{-1}$ の領域における最大値が $930 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$ の範囲(更に好ましくは $930 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ の範囲)に存在して $960 \text{ cm}^{-1}$ に極大値を有する吸収帯より相対的に大きな吸光度を有していることが望ましい。

【0071】

また、本発明では測定した赤外吸収スペクトルを縦軸に吸光度、横軸に波数を

取った吸光度スペクトルで特徴を規定する。縦軸に透過率をとった透過率スペクトルで議論することも可能であるが、吸光度に変換した方がその特徴を鮮明に記述することが可能であるため、吸光度スペクトルで規定するものである。

本発明で言う極大値をもつ吸収帯とはスペクトル上に極大値が明瞭に現れる吸収帯はもちろんであるが、ショルダーピークのように必ずしも明瞭に極大値がなくてもその位置に吸収帯が存在することが明らかなケースを含む。これはシリケート化合物の場合  $1010 \sim 1250 \text{ cm}^{-1}$  の領域に  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  に由来する非常に強い吸収帯が存在するために  $900 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$  に存在する吸収帯がこの大きな吸収ピークの影響を受けることはある程度避けられず、サンプルの濃度が高すぎたり、測定条件が適切でない場合には本来吸収帯があるにもかかわらず、極大値が認められず、ショルダーが認められるに留まったり、あるいはその存在さえ認められない場合も珍しくない。まずは、後述するように測定条件をうまく選ぶ必要があるが、極大値の検出にも工夫が必要である場合がある。

#### 【0072】

極大値の存在を確認するための1つの方法として吸収スペクトルの1次微分曲線や2次微分曲線を描いてみる方法がある。源スペクトルに明瞭な極大値がある場合にはその1次微分曲線は縦軸の0（ゼロ）を横切るはずであり、その点が極大値を取る波数である。一方、明瞭な極大値が源スペクトルにない場合にも本来極大値があるべき波数の前後で2つの変曲点が存在することから2次微分曲線が縦軸の0（ゼロ）を横切る2点の間に極大値が存在すると考えることができる。

2点間の曲線の形状が左右対称に近い場合には便宜的に2次微分曲線が極小値をとる波数を源スペクトルにおいて本来極大値が存在する波数と考えることも可能である。

#### 【0073】

更に、市販のピーク分割を行うソフトウェアを用いてピーク分割を行い、分割されたピークの存在と極大値をもって議論することも可能である（しかしながら、市販のソフトウェアを用いた場合には、ピーク分割には任意性が入る場合が多くなる可能性がある）。

#### 【0074】

本明細書中でいう「脱水状態」とは、 $800\text{ cm}^{-1} \sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 付近での赤外吸収スペクトルを測定する際に妨害物質となる被測定物質の吸着水を取り除き、目的とする吸収帯が測定可能な状態であることを指す。一般に、本発明のチタノシリケートを吸着水が存在する状態で当該測定域の赤外吸収スペクトルを測定しても、そのチャートには $930 \pm 15\text{ cm}^{-1}$ 、 $865 \pm 15\text{ cm}^{-1}$ 及び $1010 \pm 15\text{ cm}^{-1}$ を極大値とするピークは見られない。これは、吸着水によって当該ピークを示す振動が妨げられていることが原因と思われる。従って、これらのピークを確認するために吸着水を除くことが必要である。ただし、被測定物質における吸着水の絶対量は問題ではなく、当該領域での赤外吸収スペクトルの測定が可能な状態であればよい。

#### 【0075】

通常、ここでのいう「脱水状態」の達成には、 $10^{-3}\text{ Pa}$ の圧力で $500^\circ\text{C}$ に加熱しつつ1時間程度処理を行うことで可能である。より具体的には、チタノシリケートのサンプルに適量の臭化カリウムを加えペレット状に成形した後、石英製セルにセットし、 $10^{-3}\text{ Pa}$ の圧力で、 $500^\circ\text{C}$ に加熱して1時間脱気を行うことで実現できる。

#### 【0076】

サンプルの希釈が不十分な場合には先述した $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ の吸収が非常に大きくなる結果、問題とする $1010\text{ cm}^{-1}$ より低波数の吸収がテールに載って観察できなくなる恐れがある。したがって、希釈率としてはサンプルと臭化カリウムの重量比としてサンプル：臭化カリウム＝ $0.001 \sim 0.05 : 1$ の範囲が適当である。ペレットの一部が破損している場合にも得られるスペクトルの質が低下するためペレットの作成にも注意を払う必要がある。更に、赤外吸収スペクトルの測定装置や条件についても問題とする吸収帯を十分に検出できる装置および条件を採用する必要がある。方法としては透過法が好ましい。拡散反射等の方法を取ることも可能であるが、その際にはクベルカームンク法を用いてスペクトルを加工するなどして微小な吸収帯を検知できるような方法を採用する必要がある。装置としてはフーリエ変換型の装置であることが最低条件であり、また、条件としては $4\text{ cm}^{-1}$ 以下、望ましくは $2\text{ cm}^{-1}$ 以下の分解能で測定すべきである。

## 【0077】

本発明（I）のチタノシリケートは、その構成単位である $TiO_2$ 及び $SiO_2$ の存在比率をモル比にて規定することができる。従って、 $x$ の意味するところはチタノシリケート中の $TiO_2$ の存在モル比率であり、また $(1-x)$ は同じく $SiO_2$ の存在モル比率である。言い換えるならば $x/(1-x)$ はチタン／ケイ素のモル比を表すに過ぎず、チタノシリケート中に他の元素が存在することを否定するものではない。

## 【0078】

組成式（1）における $x$ の範囲としては0.001～0.2であり、好ましくは0.005～0.2、より好ましくは0.01～0.1である。ケイ素を置換して骨格内に入っているチタン以外に結晶骨格外のサイト（部位）に存在するチタン種、例えば6配位のチタン種やアナターゼ状の酸化チタンが並存していてもよいが、一般にそうした骨格外のチタン種は副反応を促進したり、細孔を狭めて反応物質の拡散を阻害したりするため、その存在量が少ない方が好ましい。

## 【0079】

上記組成式（1）で規定した $x$ は骨格内に含まれるケイ素の比率を想定しているが、骨格内チタン以外に骨格外にもチタンが存在する場合に骨格内に含まれるチタンを精度良く定量することは現実的には難しい。一般には、例えば、紫外可視吸収スペクトルにより210nm付近に吸収を与えるのが骨格内チタン、260nm付近に吸収を与えるのが6配位の格子外チタン種、330nm付近の吸収がアナターゼライクのチタン種と帰属されており、210nm付近に吸収があれば、そのチタノシリケートが骨格内チタンを有することがわかる。実際、本発明（I）のチタノシリケートは220nm付近に吸収があり、骨格内チタンが存在することを示している。しかし、他の波長にも吸収が存在する場合にこれらのチタン種の存在割合を定量的に議論することは核磁気共鳴法や赤外吸収法等の他の手法を組み合わせても困難である。

## 【0080】

唯一明らかなのは、元素分析などによる組成分析によって得られるチタンとケ



イ素の割合から計算されるチタン対ケイ素のモル比の値が、骨格内に含まれるチタンの量の最大値であるということである。上述したように骨格内に含まれるチタンのモル比を直接求めることは困難であるため、本発明では便宜的に組成式(1)のxとして組成分析により計算したチタンとケイ素のモル比を骨格内に含まれるチタンのモル比として使用する。

#### 【0081】

本発明(I)のチタンがケイ素を置換しているチタノシリケートは、その反応性に大きな悪影響を与えない限りチタン、ケイ素、酸素以外に他の元素を含んでいてもよい。特に後述する硼素を構造補助剤(Structure Supporting Agent)として用いる製造方法で本発明(I)のチタノシリケートを製造する場合には、硼素の除去操作を行っても極微量の硼素が残留する場合が多い。しかし、極微量の硼素はその反応性に大きな悪影響を与えることがないため実質的に存在しても構わない。さらに、硼素に代わって他の3価金属であるアルミニウム、ガリウム、鉄、クロム等を構造補助剤として用いることも原理的には可能であり、そうした場合にはそれらの元素が骨格内および骨格外に微量残留することがある。

#### 【0082】

一般にMCM-22の合成で用いられているようにナトリウム、カリウム等のアルカリ金属は鉱化剤としての働きが期待できるため、本発明(I)のチタノシリケートの製造の際に結晶化を促進する目的で用いることも可能である。しかし、一般にアルカリ金属は結晶性チタノシリケートの触媒機能を阻害する恐れがあるため、イオン交換や酸処理といった方法で除去することが望ましい。

#### 【0083】

構造コードMWWとは、公知の分子ふるいの構造の一種で、酸素10員環からなる細孔とスーパーケージ( $0.7 \times 0.7 \times 1.8 \text{ nm}$ )を有することが大きな特徴である。構造の詳細については例えばアトラス第5版やインターネットのIZA Structure Commissionのホームページ(<http://www.iza-structure.org/>)上で閲覧することができる(2002年2月現在)。本構造を有する公知の分子ふるいとしてはMCM-22(Science(vol264, 1910(1994))), SSZ-25(欧州特許第231

860号公報)、ITQ-1 (Chem.Mater. (vol 8, 2415 (1996)) 及びJ.Phys.Chem.B (vol 102, 44 (1998)) および、ERB-1 (欧州特許第203032号公報)、PSH-3 (米国特許第449409号公報) 等が挙げられる。構造コードMWWを有する分子ふるいはその特徴的X線回折 (以後、「XRD」と略す。) のパターンによって同定することが可能である。XRDパターンは、例えば、先のホームページでITQ-1のシミュレーションパターンを入手することもできる。代表的な回折線を、下記表3に示す。

【表3】

表3 MWW構造の与える粉末X線回折線

d/Å	相対強度
	(s : 強い、m : 中程度、w : 弱い)
12.3±0.6	s
11.0±0.6	s
8.8±0.5	s
6.2±0.4	m
5.5±0.3	w
3.9±0.2	m
3.7±0.2	w
3.4±0.2	s

## 【0084】

次に本発明 (II) について説明する。本発明 (II) はチタノシリケートの製造方法が以下の第1工程～第4工程を含むことを特徴とするチタノシリケートの製造方法である。

## 第1工程

テンプレート化合物、硼素含有化合物、ケイ素含有化合物および水を含む混合物を加熱して前駆体 (A) を得る工程

## 第 2 工程

第 1 工程で得た前駆体 (A) を酸処理する工程

## 第 3 工程

第 2 工程で得た酸処理された前駆体 (A) をテンプレート化合物、チタン含有化合物および水を含有する混合物と共に加熱して前駆体 (B) を得る工程

## 第 4 工程

第 3 工程で得られた前駆体 (B) を焼成してチタノシリケートを得る工程

## 【 0 0 8 5 】

一般的な結晶性 MWW 型チタノシリケートは、従来公知の直接合成法やアトムプランティング法等のポストシンセシス法で合成することが可能である。アトムプランティング法で合成するならば、例えば、硼素やアルミニウムを含有する MWW 構造を有するモレキュラーシーブをまず合成し、水蒸気処理等で硼素やアルミニウムの少なくとも一部を除去し、続いて四塩化チタン等のチタン化合物と接触させればよい。

## 【 0 0 8 6 】

これに対して本発明のチタノシリケートは、その理由は定かではないが現在のところ本発明 (I I) の製造方法でのみ製造することが可能である。即ち、本発明 (I I) のチタノシリケートの製造方法とは、テンプレート化合物、硼素含有化合物、ケイ素含有化合物及び水を含有する混合物を加熱して前駆体 (A) を得る工程と、次いで得られた前駆体 (A) を酸処理する工程、更に得られた酸処理された前駆体 (A) をテンプレート化合物、チタン含有化合物および水を含有する混合物と共に加熱して前駆体 (B) を得る工程、そして最後に得られた前駆体 (B) を焼成してチタノシリケートを得る工程の 4 つの工程を、該チタノシリケートの製造工程において含むことを特徴とするチタノシリケートの製造方法である。もちろん、各工程の間にこれら以外の工程があってもかまわない。

## 【 0 0 8 7 】

まず、第 1 工程について説明する。本発明 (I I) のチタノシリケートの製造方法における第 1 工程は、テンプレート化合物、硼素含有化合物、ケイ素含有化合物及び水を含有する混合物を加熱して前駆体 (A) を得る工程である。

## 【0088】

ここで言う「テンプレート化合物」とは、MWW構造を有するゼオライトを合成する際にその構造や細孔の形状を規定する作用があるものであり、後に焼成することにより除去できるものであれば特に制限はない。その例としては一般的には窒素含有化合物より好ましくは、アミンおよび／又は第4級アンモニウム化合物を挙げることができる。アミンの具体例としてはピペリジン、ヘキサメチレンイミン、及び／又は両者の混合物を挙げることができるがこれに限定されるわけではない。

## 【0089】

また、第1工程で用いることが可能な硼素化合物に特に制限はない。好ましい具体例としては、硼酸を挙げることができるが、硼酸塩として硼酸钠ナトリウム等の形態で用いることも可能である。

## 【0090】

さらに、第1工程で用いることが可能なケイ素含有化合物には特に制限はなく、具体的にはケイ酸、ケイ酸塩、酸化ケイ素、ハロゲン化ケイ素、フュームドシリカ類、テトラアルキルオルトケイ酸エステル類及びコロイダルシリカ等を挙げることができる。いずれの場合でも高純度のものが好ましいが、中でもコロイダルシリカの場合にはアルカリ含有量の少ないものがより好ましい。

## 【0091】

第1工程の混合物における硼素とケイ素の割合は、そのモル比で硼素：ケイ素＝0.01～10：1の範囲であることが好ましく、より好ましくは硼素：ケイ素＝0.05～5：1、さらに好ましくは硼素：ケイ素＝0.3～3：1の範囲である。後述するようにアルカリ金属フリーの条件で前駆体（A）を合成する際には大量の硼素を用いることが必要であり、硼素：ケイ素＝0.3～2：1の範囲であることが好ましく、さらには硼素：ケイ素＝1～2：1の範囲が好ましい。

## 【0092】

また、第1工程の混合物における水とケイ素の割合は、そのモル比で水：ケイ素＝5～200：1の範囲であることが好ましく、より好ましくは水：ケイ素＝

15～50：1の範囲である。

【0093】

さらに、第1工程の混合物におけるテンプレート化合物とケイ素の割合は、そのモル比でテンプレート化合物：ケイ素＝0.1～5：1の範囲であることが好ましく、より好ましくはテンプレート化合物：ケイ素＝0.3～3：1、さらに好ましくはテンプレート化合物：ケイ素＝0.5～2：1の範囲である。

【0094】

さらに、これら原料に加えて種晶を加えることも有用であり、結晶化時間の短縮や細かな粒径の生成物を与える等の効果を期待できる場合がある。種晶としてはあらかじめ合成したMWW構造もしくはこの層状前駆体であるMCM-22（P）等のMWW類似構造を有する物質が良い。特に好ましいのは硼素を含有するMWW型ゼオライト物質の層状前駆体であり、例えば、過去に行った第1工程で得られた前駆体（A）の一部を種晶として第1工程で用いる混合物に添加すればよい。添加のタイミングに特に制限はないが、例えば他の原料をすべて混合後した後に種晶を添加してさらにかくはんした後に加熱すればよい。添加量としては種晶に含まれるケイ素と主原料として用いるケイ素含有化合物中のケイ素のモル比で種晶：主原料＝0.0001～0.2：1が好ましく、0.001～0.05：1がより好ましい。

【0095】

ナトリウムやカリウムといったアルカリ金属を含む化合物を添加することも可能であり、結晶化時間を短縮できる場合もある。一般にはアルカリ金属の存在はチタンがゼオライト物質の骨格に入ることを阻害したり、チタンの化合物がそれ自身で反応してチタニアもしくはそれに類する物質になることを促進する傾向がある。MFI型構造を有するチタノシリケートであるTS-1の合成において系内にアルカリ金属が存在するとゼオライト骨格にチタンがうまく入らず、添加したチタン源はチタニアもしくはそれに類するチタニア種として生成物中に取り込まれることは良く知られた事実である。しかし、本発明においては第1工程でアルカリ金属を用いても骨格中に金属種を導入する工程（第3工程）より以前に酸処理（第2工程）で実質的にアルカリ金属を除去することも可能である。よって

、本発明の第1工程においてはアルカリ金属を用いることも可能であり、ケイ素とのモル比でアルカリ金属：ケイ素＝0.0001～0.2：1、好ましくは0.001～0.1：1程度のアルカリ金属を存在させてもよい。アルカリ金属源としては、水酸化物、硝酸塩、塩化物、硫酸塩、他の金属酸の塩等があるが、水酸化物もしくは硼酸塩が最も好適である。

## 【0096】

第1工程での加熱温度には特に制限はない。しかし、前駆体(A)を合成する場合は水熱反応の条件下で行うことが好ましい。ここで言う「水熱反応」とは「標準化学用語辞典(日本化学会 編、丸善株式会社 平成3年3月30日 発行)」の「水熱反応」の項に記載があるように、高温の水、特に高温高圧の水の存在のもとで行われる物質の合成あるいは変性反応を指し、特に水熱反応を利用した合成反応を「水熱合成」という。従って、第1工程での加熱はテンプレート化合物、硼素含有化合物、ケイ素含有化合物及び水を含む混合物をオートクレーブ等の密閉容器に入れ、加熱しつつ加圧する水熱合成条件下で行うことが好ましい。好ましい温度としては110℃～200℃の範囲、より好ましくは120℃～190℃の範囲である。

## 【0097】

水熱合成における温度がこの範囲以下である場合、目的の生成物が得られなかったり、得られても加熱時間が長くなる恐れがあり実用的でない。また、温度がこの範囲以上の場合には、最終的に得られたチタノシリケートを用いた酸化反応での目的生成物収率が低下するため好ましくない。

## 【0098】

さらに、水熱合成は、通常2時間～30日の範囲で行われ、より好ましい水熱合成時間は3時間～10日である。水熱合成時間がこの範囲以下であると、結晶化が不十分で高性能な前駆体(A)が得られない恐れがある。また、この範囲以上の時間をかけても実質的に前駆体(A)の性能向上は期待できず、むしろ他の相に転化したり粒径が大きくなったりといった悪影響が起こる場合もあり好ましくない。

## 【0099】

次に第2工程について説明する。第2工程は第1工程又は第1-2工程で得た前駆体(A)を酸処理して脱ホウ素化したシリケートを得る工程である。

【0100】

第1工程で得た前駆体(A)にそのまま酸処理を行うこともできるが、酸処理前に焼成を行い(第1-2工程)、その後酸処理することで骨格内のホウ素をより効率的に取り除くことが出来る。以下、第1工程及び第1-2工程で得た前駆体をあわせて「前駆体(A)」と表す。

【0101】

ここで言う「酸処理」とは、酸との接触を意味し、具体的には酸を含んだ溶液、あるいは酸そのものを第1工程後に得た前駆体(A)に接触させることを言う。接触の方法に特に制限はなく、前駆体(A)に酸、あるいは酸の溶液を噴霧、塗布する方法でも、酸、あるいは酸の溶液に前駆体(A)を浸漬する方法でもかまわない。簡便なのは酸あるいは酸の溶液に前駆体(A)を浸漬する方法であり、その方法が好ましい。

【0102】

酸との接触に用いる酸は、無機酸であっても有機酸であっても、また、それらの塩であってもよい。好ましい無機酸の具体例としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸を例示することができ、好ましい有機酸の具体例としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酒石酸を例示することができる。また、それらの塩として、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、アンモニウム塩を例示することができる。

【0103】

酸を溶液として用いる場合は、その溶媒としては特に制限はない。具体的には水、アルコール類、エーテル類、エステル類、ケトン類を挙げることができ、特に水が適当である。

【0104】

酸の濃度にも特に制限はないが、 $0.1\text{mol/l} \sim 10\text{mol/l}$ 程度のものが好適に用いられる。温度は $0^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ で行うことができるが、 $50^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましく、特に $60^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ が好ましい。処理時間は0、

1 時間～3 日行えばよいが、2 時間～1 日が適当である。

【0105】

次に第3工程について説明する。第3工程は第2工程で得た脱ホウ素化したシリケートをテンプレート化合物、チタン含有化合物及び水を含む混合物と共に加熱して前駆体(B)を得る工程である。

【0106】

ここで言う「テンプレート化合物」とは、第1工程で使用したものと同様にMWW構造を有するゼオライトを合成する際にその構造や細孔の形状を規定する作用があるものであり、後に焼成することにより除去できるものであれば特に制限はない。その例としては一般的には窒素含有化合物を挙げることができ、特に具体例としてはピペリジン、ヘキサメチレンイミン、及び／又は両者の混合物を挙げることができるがこれに限定されるわけではない。

【0107】

また、第3工程で使用されるテンプレート化合物は第1工程で使用されるテンプレート化合物と同じであっても、異なっても良い。

【0108】

第3工程で用いることが可能なチタン含有化合物には特に制限はない。具体的には例えばチタン含有化合物としては酸化チタン、ハロゲン化チタン、テトラアルキルオルトチタネート類等を挙げることができるが、これに限定されるわけではない。取り扱いの簡便さなどからハロゲン化チタン、テトラアルキルオルトチタネート類が好ましく、具体的には四フッ化チタン、テトラエチルオルトチタネート、テトラプロピルオルトチタネート、テトラブチルオルトチタネート等が好適に用いられる。

チタン化合物と過酸化水素とを反応させることにより得られる水溶性のチタンペルオキシド等も好適な化合物の一例である。

【0109】

第3工程で得られる前駆体(B)は、第2工程で得られた酸処理した前駆体とテンプレート化合物、チタン含有化合物および水を予めすべて混合し、混合物とした上で加熱し、第1工程と同様のいわゆる水熱合成を行って合成することがで



きる。

#### 【0110】

混合の順序に特に制限はないが、例えば原料組成を均質化するために水、テンプレート化合物、元素含有化合物からなる混合液をまず調製し、これに第2工程で得られた酸処理した前駆体を添加するのがよい。さらに、水、テンプレート化合物、元素含有化合物からなる混合液はスラリーではなく均一な溶解液であることが望ましく、これを達成するために元素含有化合物の種類や混合比あるいは混合条件（温度、時間）等を工夫することが望ましい。

#### 【0111】

第3工程の混合物におけるチタンと酸処理した前駆体中のケイ素の割合は、そのモル比でチタン：ケイ素＝0.001～0.3：1の範囲であることが好ましい。より好ましくはチタン：ケイ素＝0.005～0.2：1の範囲、さらに好ましくはチタン：ケイ素＝0.01～0.2：1の範囲である。

#### 【0112】

また、第3工程における水と酸処理した前駆体中のケイ素の割合は、そのモル比で水：ケイ素＝5～200：1の範囲であることが好ましく、より好ましくは水：ケイ素＝15～50：1の範囲である。

#### 【0113】

さらに、第3工程におけるテンプレート化合物と酸処理した前駆体中のケイ素の割合は、そのモル比でテンプレート化合物：ケイ素＝0.1～5：1の範囲であることが好ましく、より好ましくはテンプレート化合物：ケイ素＝0.3～3：1、より好ましくはテンプレート化合物：ケイ素＝0.5～2の範囲である。

#### 【0114】

第3工程での水熱合成の条件は、第1工程の説明で記載した条件と同じ条件を適用することが出来る。しかし、第3工程ではチタンを含有する化合物を共存させるため最適な合成条件が第1工程の場合と大きく異なる場合もある。特に温度と時間については共存させる化合物に応じて目的とする前駆体（B）が純度良く得られる条件を選ぶ必要がある。

#### 【0115】

また、第3工程の実施形態として、第2工程で得られた酸処理した前駆体と元素含有化合物との混合物（混合物A）と水とテンプレート化合物の混合物（混合物B）とを隔離して仕込んで、第2工程で得られた酸処理した前駆体と金属含有化合物との混合物（混合物A）を水およびテンプレート化合物の蒸気と接触させる、いわゆるドライゲル法を用いることもできる。この場合、結晶化に使われなかったテンプレート化合物を容易に回収できるといったメリットもある。

## 【0116】

混合物Aはチタン含有化合物の溶液を第2工程で得られた酸処理した前駆体に含浸、浸漬等の方法で極力均一に分散した後、乾燥、必要に応じて粉碎することによって得られる。チタン含有化合物としては均一な溶液とすることが可能な化合物が好ましく、例えばアルコキシチタンと過酸化水素水を反応することにより得られるチタンペルオキシドといった化合物が好適に用いられる。乾燥は室温での風乾から高温での真空乾燥等種々の方法で行うことができる。一般には水溶液を用いることが多いため、50～80℃の温度で1～24時間加熱乾燥すればよい。乾燥の終点の基準としては粉碎が可能な性状になっていればよい。

## 【0117】

混合物Bはテンプレート化合物と水を混合することにより得ることができる。

ドライゲル法においても用いられるテンプレート化合物の種類や共存させることが可能な元素含有化合物の種類、共存させる元素と前駆体中のケイ素の割合、テンプレート化合物と前駆体中のケイ素の割合は先に説明した通常の水熱合成法の場合と同じでよい。

## 【0118】

水と前駆体中のケイ素の割合については通常の水熱合成法とは適正な範囲が異なり、そのモル比で水：ケイ素＝0.01～15：1の範囲であることが好ましく、より好ましくは水：ケイ素＝0.1～10：1の範囲である。

## 【0119】

混合物Aと混合物Bの隔離法としては温度をかけて混合物Bが気化しない限り両者が混ざり合わないようにできる方法であれば如何なる方法でもよく、例えば、オートクレーブの底部に混合物Bを入れ、オートクレーブの中部に混合物Aを

入れた容器を吊り下げることにより達成できる。

【0120】

第3工程での水熱合成の条件は、第1工程の説明で記載した条件と同じ条件を適用することが出来る。

【0121】

さらに第3工程又は第3-2工程と第4工程との間に以下のような第3-3工程を行うことにより、層の重なり方を修飾して3次元的に規則構造を有するゼオライト物質ではなく修飾された層状物質とすることも可能である。

第3-3工程

第3工程で得た前駆体(B)もしくは第3-2工程で得た酸処理された前駆体を膨潤剤の存在下で加熱して層状前駆体を膨潤させ、層の重なり方を修飾する工程

【0122】

以下、第3工程、第3-2工程、又は第3-3工程のいずれかで得た前駆体をあわせて「前駆体(B)」とも表す。

【0123】

第3-3工程で用いる「膨潤剤」とは、MWW型ゼオライト物質の層状前駆体にインターカレートするなどしてその層間に侵入する結果、層間を押し広げて膨潤させる作用を有するものであり、後に焼成することにより除去できるものであれば特に制限はない。その例としては一般的には界面活性剤を挙げることができ、少なくとも1つ長いアルキル基を有する4級アンモニウム塩もしくはアミンがよい。特に炭素数8~20のアルキル鎖を1つ有するトリメチルアンモニウム塩やトリエチルアンモニウム塩、2つ有するジメチルアンモニウム塩、ジエチルアンモニウム塩などが挙げられる。さらには、炭素数8~20のアルキル鎖を少なくとも1つ有する1級、もしくは2級アミン化合物でもよく、これらの混合物も好適に用いられる。また、4級アンモニウム塩の場合にはクロリド、ブロミド、ヒドロキシド、ヨードのいずれであってもよいが、ハロゲン化物の場合にはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド等の他の4級アンモニウム塩やアン

モニア水を共存させて少なくとも一部をヒドロキシ化して用いることが望ましい。特に、望ましい膨潤剤を例示すると、ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド、ブロミド、ヒドロキシド、セチルトリメチルアンモニウムクロリド、ブロミド、ヒドロキシド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド、ブロミド、ヒドロキシド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロリド、ブロミド、ヒドロキシドなどがある。

## 【 0 1 2 4 】

第 3 - 3 工程での温度に特に制限は無いが、室温から 1 7 0 °C が適当である。さらには 5 0 ~ 1 5 0 °C が望ましいが、温度が高すぎると前駆体が溶解する場合もあるため p H を低めにするなど適正な条件を探す必要がある。

## 【 0 1 2 5 】

第 3 - 3 工程における処理時の p H は 1 0 ~ 1 4 の範囲が適当である。ここで言う処理時の p H とは酸処理された前駆体、膨潤剤、その他、水や 4 級アンモニウムヒドロキシド等のすべての添加物を混合した後に室温で測定した p H のことである。適正な p H 範囲になるように膨潤剤の量や、処理する前駆体の量、さらには添加する 4 級アンモニウムヒドロキシドの量を調整する必要がある。p H が低すぎると十分に膨潤せず、また、p H が高すぎると層状前駆体の結晶構造が乱れ、極端な場合には溶解してしまうこともある。

## 【 0 1 2 6 】

処理時間にも特に制限は無いが、5 分 ~ 2 日が適当である。

## 【 0 1 2 7 】

層の重なり方を修飾するには、膨潤した層状物質をそのまま第 4 工程で行う焼成過程に供してもある程度は達成されるが、膨潤した層状前駆体をさらに激しく攪拌したり、あるいは超音波を照射することで層状前駆体の少なくとも一部を層剥離（デラミネーション）してカードハウス型構造を形成することが望ましい。

## 【 0 1 2 8 】

例えば 5 0 W 以上の出力を有する超音波照射機を用いて 1 0 分から 2 時間超音波で処理すればよい。

## 【 0 1 2 9 】

層剥離後のスラリーはそのまま濾過や遠心分離によって回収することも可能であるが、一旦、酸を加えてpHを2程度にまで下げて固体を沈降しやすくした後、処理液から分離回収してもよい。

#### 【0130】

第3-3工程は第3-2工程の後に実施しても第3-2工程を行わず、第3工程に引き続いて行うことも可能である。

#### 【0131】

次に第4工程について説明する。第4工程は第3工程、第3-2工程又は第3-3工程のいずれかで得た前駆体(B)を焼成してチタノシリケートを得る工程である。

#### 【0132】

第1工程と第2工程の間および第4工程で行う各前駆体の焼成方法に特に制限はなく、通常の触媒焼成などの公知の条件で行うことができる。密閉系で行っても流通系で行っても良く、テンプレート化合物もしくはその残渣が燃焼するのに必要な酸素が必要な時点で存在してさえいればよい。空気気流中で焼成することが最も容易であるが、過度な発熱を避ける目的で窒素などの不活性ガス気流下で所定の温度まで昇温してテンプレート化合物を分解した後に酸素を導入して残渣を燃焼除去することも可能である。焼成温度は好ましくは200℃～700℃の範囲であり、より好ましくは300℃～650℃の範囲、最も好ましくは400℃～600℃の範囲である。焼成温度が200℃よりも低い場合、テンプレート化合物の除去が十分に行えない恐れがあり、逆に700℃より高いとMWW型結晶構造の破壊が起こる恐れがあり、結果として第1工程と第2工程の間の焼成では前駆体性能に、第4工程の焼成ではチタノシリケートに悪影響をもたらすために好ましくない。

#### 【0133】

また、焼成時の昇温速度は1℃/分が好ましいが、MWW型結晶構造の破壊が起こらない範囲であれば、これに限定されるわけではない。

#### 【0134】

以下に、本発明(II)のチタノシリケートの製造方法をより具体的に説明す

る。本発明（I I）の製造方法は、ピペリジンまたはヘキサメチレンイミンをテンプレートとして、硼酸とケイ素含有化合物より焼成することによりMWW型ボロシリケートに転化する層状前駆体（前駆体）を合成し（以上が第1工程）、更にその層状前駆体ボロシリケートを酸処理する（以上が第2工程）ことによって脱ホウ素を施したシリケート（酸処理された前駆体）を合成する。第2工程の前に層状前駆体を焼成してMWW型ボロシリケートに転化しておくことも可能である（第1-2工程）。この脱ホウ素を施したシリケートとチタン含有化合物から、ピペリジンまたはヘキサメチレンイミンをテンプレートとして、チタン含有層状前駆体を合成し（以上が第3工程）、このチタン含有層状前駆体を焼成する（以上が第4工程）ことによってテンプレートを取り除き、MWW構造又はその類似構造を有するチタノシリケートを得る方法である。これら一連の工程の概念図を図1に示す。

## 【0135】

本発明（I I）の製造方法により得ることができるチタノシリケートを、そのまま酸化反応の触媒として使用することもできるが、当該製造方法で得られたチタノシリケートに存在する酸化反応に寄与しないチタン自身が縮合して生じたアナターゼ相は酸と接触させることによって少なくとも部分的に除去することができる。この酸との接触により、より高性能なチタノシリケート触媒を得ることができる。

## 【0136】

ここで言う「酸との接触」は、第4工程での焼成前、焼成後、あるいは焼成前後の両方で行なっても効果があるが、焼成前に前駆体の状態で施すことが最も効果的であり（第3-2工程）、特に焼成によるアナターゼ相の副生を大きく抑制することができる。

## 【0137】

また、ここで言う「酸との接触」とは、第2工程で説明した「酸との接触」と同じことを意味し、接触の方法、接触に用いる酸、接触に用いる酸の濃度、接触の時機、酸を溶液として使用する場合は溶媒等はいずれも第2工程で説明した条件を適用できる。

## 【0138】

最後に本発明（III）について説明する。本発明（III）は、本発明（I）のチタノシリケートの存在下に酸化剤を用いて有機化合物の酸化反応を行うことを特徴とする酸化化合物の製造方法である。

## 【0139】

本発明（III）において使用することが可能な酸化物としては、酸素または過酸化物をあげることができる。具体的には過酸化物としては例えば過酸化水素あるいは有機過酸化物をあげることができる。有機過酸化物として例えばｔ-ブチルヒドロペルオキシド、ｔ-アミルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、エチルベンゼンヒドロペルオキシド、シクロヘキシルヒドロペルオキシド、メチルシクロヘキシルヒドロペルオキシド、テトラリンヒドロペルオキシド、イソブチルベンゼンヒドロペルオキシド、エチルナフタレンヒドロペルオキシド及び過酢酸をあげることができるが、これらに限定されるわけではない。また、これらの過酸化物の二種以上を混合して用いてもかまわない。更に、アンモキシム化の際には過酸化物にアンモニアを加えて用いることもできる。

## 【0140】

過酸化物としては過酸化水素を使用することが最も好ましく、30質量%、60質量%、90質量%などの濃度の過酸化水素水溶液を使用することができる。添加する過酸化物の量には特に制限はなく、酸化反応を受ける原料である有機化合物の構造中に含まれる炭素-炭素二重結合や炭素-酸素二重結合に対して当量以上用いても、また条件によっては当量以下でもかまわない。

## 【0141】

本発明（III）の酸化化合物の製造方法に用いる有機化合物としては、いわゆる一分子内に炭素-炭素二重結合もしくは炭素-酸素二重結合を有する化合物であればそれ以外に他の官能基を1つ以上有していても、いなくてもかまわない。この場合の「他の官能基」には、炭素-炭素二重結合や炭素-酸素二重結合も含まれることは言うまでもない。

## 【0142】

他の官能基の具体例としては、例えばアルケニル基、アルキニル基、アリール

基、アレーン基、アルコール基、フェノール基、エーテル基、エポキシド基、ハロゲン基、アルデヒド基、ケトン基、カルボニル基、エステル基、アミド基、シアナート基、イソシアナート基、チオシアナート基、アミン基、ジアゾ基、ニトロ基、ニトリル基、ニトロソ基、スルフィド基、スルホキシド基、スルホン基、チオール基、オルトエステル基、尿素基及びイミノ基を挙げることができるが、これに限定されるわけではない。また、同種の官能基を2個以上有していても、さらに二種以上の官能基を有していてもいっこうに差し支えない。

## 【0143】

有機化合物のより具体的な例示としては、炭素数2～炭素数10のアルケン類、炭素数4～炭素数10のシクロアルケン類、アリルエーテル類、炭素数3～炭素数10の化合物類、多価アルコールのエーテル類、炭素数4～炭素数10のシクロアルカノン類及びカルボン酸エステル類等を挙げることができる。もちろんこれらの二種以上の混合物であってもかまわない。

## 【0144】

さらに具体的には、例えば炭素数2～炭素数10のアルケン類としては、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、2-ブテン、イソブテン、2-ペンテン、3-ペンテン、2-ヘキセン、3-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、2-ヘプテン、3-ヘプテン、2-オクテン、3-オクテン、2-ノネン、3-ノネン、2-デセン及び3-デセン等、炭素数4～炭素数10のシクロアルケン類としては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロノネン及びシクロデセン等、

## 【0145】

アリルエーテル類としてはアリルメチルエーテル、アリルエチルエーテル、アリルプロピルエーテル、アリルブチルエーテル、アリルビニルエーテル及びジアリルエーテル等、炭素数3～炭素数10の化合物類としては、アリルアルコール、アリルプロマイド、アリルクロライド、アクロレイン、メタクロレイン及びアクリル酸等、

## 【0146】



多価アルコールのエーテル類としては、エチレングリコールモノアルケニルエーテル、エチレングリコールジアルケニルエーテル、1, 2-プロパンジオールモノアルケニルエーテル、1, 2-プロパンジオールジアルケニルエーテル、1, 3-プロパンジオールモノアルケニルエーテル、1, 3-プロパンジオールジアルケニルエーテル、1, 2-ブタンジオールモノアルケニルエーテル、1, 2-ブタンジオールジアルケニルエーテル、1, 3-ブタンジオールモノアルケニルエーテル、1, 3-ブタンジオールジアルケニルエーテル、1, 4-ブタンジオールモノアルケニルエーテル、1, 4-ブタンジオールジアルケニルエーテル及びペンタエリスリトールモノアルケニルエーテル、ペンタエリスリトールジアルケニルエーテル、ペンタエリスリトールトリアルケニルエーテル及びペンタエリスリトールテトラアルケニルエーテル等、

## 【0147】

炭素数4～炭素数10のシクロアルカノン類としては、シクロペンタノン、シクロヘキサノン及びシクロヘプタノン等を例示することができる。

## 【0148】

又、カルボン酸エステル類としては、ギ酸アリル、酢酸アリル、酒石酸アリル、プロピオン酸アリル及びメタクリル酸アリル等を例示することができる。

## 【0149】

本発明（III）の酸化化合物の製造方法に用いる有機化合物と酸化剤の最も好ましい組み合わせの例としては、有機化合物としてはプロピレン、ジアリルエーテル、アリルアルコール、アリルクロライド、酢酸アリル、メタクリル酸アリル、シクロヘキセン及びシクロヘキサノンからなる群から選ばれる一種以上の化合物であり、且つ酸化剤としては過酸化水素である組み合わせを挙げることができる。

## 【0150】

本発明（III）の酸化化合物の製造方法において触媒として使用するチタノシリケートの量に特に限定はない。酸化反応の種類、反応温度、基質の反応性ならびに温度、過酸化物濃度、溶媒の種類および濃度、反応様式（バッチ方式、連続方式）によって好ましい範囲は変わり得る。スラリー系で使用するときには、

通常、反応混合物中の濃度として、0.1質量%～20質量%の範囲が適当あり、より好ましくは、0.5質量%～10質量%の範囲である。固定床流通反応系においては見かけ上これより大きな触媒量を用いることが好ましい。

#### 【0151】

触媒として使用するチタノシリケートの形態にも特に制限はない。粉末、微小球、ペレット、押し出し成型品、あるいは担体に担持することも可能である。成型する際にはバインダーを用いることもできるが、好ましいバインダーや担体は本質的に非酸性もしくは酸性の弱い物質で、過酸化物の分解反応あるいは目的酸化物分解反応を促進しないものが好ましい。

#### 【0152】

本発明（III）の酸化化合物の製造方法における酸化反応は、溶媒を用いなくても、あるいは適当な溶媒の存在下でも実施することができる。適当な溶媒の例としては、アルコール類、ケトン類、ニトリル類及び水等を挙げることができ、アルコール類の具体例として、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール、アミルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、ケトン類としてアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ニトリル類として、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等が挙げられる。これらは単独でも混合物としても用いることができる。好ましい溶媒としてはアセトン、アセトニトリル及び水が挙げられ、特にアセトニトリルが好ましい。

#### 【0153】

本発明（III）の酸化化合物の製造方法における酸化反応の反応温度に特に制限はない。好ましくは0℃～150℃の範囲であり、より好ましくは10℃～100℃の範囲である。0℃より低いと反応速度が遅く実用的でなく、150℃より高い場合は過酸化物の分解反応が顕著となり、さらには目的生成物の分解反応が促進される恐れもあり好ましくない。

#### 【0154】

また、一般に酸化反応が発熱反応であるため、反応温度を一定の範囲に制御す

るために、適当な方法で反応熱を除去することが望ましい。また、反応圧力に特に制限はない。

## 【0155】

本発明（III）の酸化化合物の製造方法における酸化反応は、固定床、輸送床、攪拌スラリー、またはCSTR反応器のような適当な反応器または反応装置を使って、バッチ方式、連続方式、または半連続方式で行うことができ、どの方法を用いても良い。また、触媒であるチタノシリケート、基質としての有機化合物、過酸化物からなる混合物は一度に全部を混合しても、順次混合してもよい。

## 【0156】

本反応において、希望する酸化化合物の分離は、通常の前製工程における分離前製方法で行うことができる。具体的には、例えばバッチ方式で反応を行った場合、酸化化合物の生成量が希望する域に達した後、分別蒸留、抽出蒸留、液液抽出、などの任意の公知の方法を使って酸化化合物を反応混合物から分離、回収することができる。

## 【0157】

スラリー型反応器の場合、濾過または遠心分離のような適当な方法により、チタノシリケート触媒を回収することができ、また、回収された触媒は酸化反応の触媒として再利用することができる。

## 【0158】

一方、固定床型反応器の場合、チタノシリケート触媒は反応器に保持されたまま、生成物である酸化化合物、溶媒、未反応の原料有機化合物及び過酸化物と容易に分離することができる。

## 【0159】

本発明（III）の酸化化合物の製造方法において、回収されたチタノシリケート触媒、未反応の原料有機化合物及び過酸化物は、適当な方法で前製後、あるいは前製することなく再び利用することが可能である。

## 【0160】

また、本発明（III）における回収されたチタノシリケート触媒は、一般に繰返し使用する毎に活性が低下し、初期の活性を示さなくなることがある。こ

うした場合には、回収された触媒の再生が必要となる。回収された触媒の再生は従来公知の方法を用いることができ、具体的には例えば、100℃～600℃の温度で空気中で焼成することで初期の活性まで再生することが可能である。

【0161】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、これらの実施例は本発明の概要を示すもので、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0162】

〔実施例、比較例における用語の説明〕

アリルアルコール転化率の計算法

反応前に仕込んだアリルアルコールに対する、反応で消費されたアリルアルコールのモル割合。反応で消費されたアリルアルコールは、反応前後でのアリルアルコールの増減から算出した。この際、アリルアルコールは、後述するGC（ガスクロマトグラフィー）法により定量した。

【0163】

グリシドール選択率の計算法

反応後濾液の分析結果より算出したグリシドールとグリセリンのモル割合。この際、グリシドールおよびグリセリンは、後述するGC法により定量した。

【0164】

過酸化水素転化率の計算法

反応前に仕込んだ過酸化水素に対する、反応で消費された過酸化水素の割合。反応で消費された過酸化水素は、反応前後での過酸化水素の増減から算出した。この際、過酸化水素は、後述する滴定法により定量した。

【0165】

過酸化水素有効率の算出

過酸化水素有効率とは、反応で消費された過酸化水素のうち、酸素への分解で消費された過酸化水素を除いた過酸化水素の割合を表す、即ち消費された過酸化水素のうちエポキシ化反応に消費された過酸化水素の割合を表す。

【0166】

### エポキシド収率

過酸化水素を用いた酸化反応終了後における、目的酸化生成物であるエポキシド化合物の過酸化水素基準の収率。仕込み過酸化水素に対するエポキシド化合物生成量のモル割合を表す。

【0167】

〔実施例、比較例における分析装置〕

### チタノシリケート元素分析方法

チタノシリケートをテフロン（イー アイ デュボン ドゥ ヌムール アン ド カンパニー 登録商標）ピーカーに計り取り、フッ酸（50質量%）を加えて溶解させた。これに純水を加え、理学社製卓上型プラズマ発光分析装置（JY 38S）を用いてチタン、ケイ素、硼素組成分析を行った。

【0168】

### チタノシリケート赤外吸収スペクトル測定方法

臭化カリウム中にサンプルのチタノシリケートが3質量%含まれる固体100mgをペレット状にした後、石英製セルにセットし、 $10^{-3}$ Paの圧力下、500℃で1時間脱気した。そのサンプルを室温まで冷却し、島津製作所製赤外吸収スペクトル測定装置（FTIR-8100）を用いてスペクトルの測定を行った。この際に用いたFTIR条件は、以下の通りである。

#### <FTIR条件>

測定範囲：400～4000  $\text{cm}^{-1}$       分解能：2  $\text{cm}^{-1}$

積算回数：16回～128回

【0169】

### 紫外可視吸収スペクトル法（UV）

拡散反射法で以下の装置、条件で紫外可視吸収スペクトルを測定した。

装置：日本分光社製 JASCO UV/VIS スペクトロメーター V-550

測定範囲：200～500 nm

ベースライン用標準物質：BaSO<sub>4</sub>

【0170】

### 粉末X線回折法（XRD）

サンプルを以下の装置、条件で粉末X線回折パターンを測定した。

装置：マックサイエンス社製MX-L a b o 粉末X線解析装置

線源：CuK $\alpha$ 線（1.5405オングストローム）

条件：出力 40kV-20mA

範囲：2 $\Theta$ =5~50°

走査速度：2°/分

【0171】

#### 反応混合物の濾液中の有機化合物濃度分析

以下のガスクロマトグラフィー分析装置、条件にて測定した。

分析は内部標準法を用い、反応液10mlに対し、内部標準として1,4-ジ  
オキサンを1ml添加したものを分析液として、その内の0.4 $\mu$ lを注入して  
行った。

ガスクロマトグラフィー：島津製作所製GC-14B

カラム：キャピラリーカラムTC-WAX（長さ30m、内径0.25mm、  
膜厚0.25 $\mu$ m）

キャリアーガス：窒素（スプリット比20、カラム流量2ml/min）

温度条件：検出器及び気化室温度が200℃、カラム温度は、分析開始から5  
分間は50℃に保持し、その後10℃/分の昇温速度で150℃まで昇温し、1  
50℃で10分間保持、さらに、その後10℃/分昇温速度で200℃まで昇温  
し、25分間保持した。

検出器：FID（H<sub>2</sub>圧70kPa、空気圧100kPa）

【0172】

#### 反応混合物の濾液中の過酸化水素濃度分析

京都電子科学工業社製の自動電位差滴定装置AT-012を用い、滴定試薬と  
して、Ce（IV）を含む溶液を用い、電位差滴定を行った。

【0173】

#### 実施例1：触媒1の製造

[ボロシリケートの調製と酸処理]

25℃で、ピペリジン（和光純薬工業株式会社製 純度98%）（以後、「P

I」 と略す。) 243.2 g をイオン交換水 684 g に溶解し、PI 水溶液を調製した。激しく攪拌しながらこの PI 水溶液に硼酸 (和光純薬工業株式会社製 99.5%) 165.8 g を加えた。30 分間攪拌を行い硼酸の溶解を完全に進行させた後、フュームドシリカ (Cab-o-sil M7D) 120 g を加え、さらに 2 時間攪拌を続けモル比が、 $1 \cdot \text{SiO}_2 : 0.67 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 : 1.4 \cdot \text{PI} : 19 \cdot \text{H}_2\text{O}$  となる混合物を得た。

#### 【0174】

この混合物を 2 リットルのテフロン (イー アイ デュポン ドゥ ヌムール アンド カンパニー 登録商標) 製のオートクレーブへ移し、170℃の温度下 100 rpm の回転速度で 120 時間攪拌を行った。攪拌終了後、内容物を 25℃まで冷却し、濾過により内容物から固体生成物を分離し、さらに、イオン交換水を用い、固体生成物を洗浄し、洗浄水の pH が 9 以下になるまで洗浄を繰り返した。こうして得た固体生成物を 80℃の温度下で乾燥し、600℃の温度下で焼成した。その得られた固体生成物 1 g に対して、6 mol/l の硝酸を 30 ml 加え、100℃の温度下で 20 時間酸処理し、酸処理終了後、濾過により得た固体を 600℃の温度下で 10 時間焼成した。この固体 (脱ボロシリケート A) の硼素/ケイ素のモル比は 0.0217 であった。さらに、この固体 1 g に対して、6 mol/l の硝酸を 30 ml 加え、100℃の温度下で 20 時間酸処理した。酸処理終了後、濾過により得た固体 (脱ボロシリケート B) の硼素/ケイ素のモル比は 0.0017 であった。

#### 【0175】

##### [MWW 型チタノシリケートの調製]

25℃で、PI (和光純薬工業株式会社製 純度 98%) 14.5 g をイオン交換水 30 g に溶解し、PI 水溶液を調製した。激しく攪拌しながらこの PI 水溶液にテトラブチルオルトチタネート (和光純薬工業株式会社製 純度 95%) 2.0 g を加えた。30 分間攪拌を行いテトラブチルオルトチタネートの加水分解を完全に進行させた後、予め調製しておいた硼素/ケイ素のモル比 0.0017 の脱ボロシリケート B 10 g を加え、さらに 2 時間攪拌を続け、モル比が、 $1 \cdot \text{SiO}_2 : 0.033 \cdot \text{TiO}_2 : 1 \cdot \text{PI} : 10 \cdot \text{H}_2\text{O}$  となる混合物を得た。

【0176】

この混合物を150mlのテフロン（イー アイ デュポン ドゥ ヌムール  
 アンド カンパニー 登録商標）製のオートクレーブへ移し、175℃の温度  
 下40rpmの回転速度で158時間攪拌を行った。攪拌終了後、内容物を25  
 ℃まで冷却し、濾過により内容物から固体生成物を分離し、さらに、イオン交換  
 水を用い、固体生成物を洗浄し、洗浄水のpHが9以下になるまで洗浄を繰り返  
 した。こうして得た固体生成物を80℃の温度下で乾燥し、その得られた固体生  
 成物1gに対して、2mol/lの硝酸を20ml加え、100℃の温度下で2  
 0時間酸処理した。酸処理終了後、濾過により得た固体を600℃の温度下で1  
 0時間焼成し、最終的な目的生成物であるMWW型チタノシリケート触媒を得た  
 。このチタノシリケート触媒のチタン／ケイ素のモル比は0.0233であり、  
 硼素／ケイ素のモル比は0.0018であった。また、脱水状態で測定した赤外  
 吸収スペクトルにおいて、該吸光度スペクトルが $930\text{ cm}^{-1}$ および $1010\text{ cm}^{-1}$   
 $\text{cm}^{-1}$ 付近に極大値をもつ吸収帯が見られた。スペクトルを図2に示す。また、こ  
 の吸光度スペクトルの1次微分スペクトル、2次微分スペクトルを図3、4にそ  
 れぞれ示す。2次微分スペクトルでは $1010\text{ cm}^{-1}$ 前後で縦軸の0（ゼロ）を  
 横切り、極小値が $1010\text{ cm}^{-1}$ 付近にあることから、 $1010\text{ cm}^{-1}$ 付近に極  
 大値をもつ吸収帯が存在することがわかる。さらに、本サンプルのXRDパター  
 ンとUV-VISスペクトルを図5、6に各々示す。

【0177】

## 実施例2：触媒2の製造

### [MWW型チタノシリケートの調製]

25℃で、イオン交換水2gと過酸化水素（和光純薬工業株式会社製 純度3  
 1%）1gの水溶液にテトラブチルオルトチタネート（和光純薬工業株式会社製  
 純度95%）0.2gを加えた。30分間攪拌を行いテトラブチルオルトチタ  
 ネートの加水分解を完全に進行させた後、30分間攪拌してを溶解し、イオン交  
 換水9gと実施例1で調製した硼素／ケイ素のモル比0.0217の脱ボロシリ  
 ケートA10gを加え、10分間攪拌を続けた。その後攪拌しながら、100℃



の温度下で3時間かけて水分を蒸発させ、モル比が、 $1 \cdot \text{SiO}_2 : 0.033 \cdot \text{TiO}_2$ となる固体混合物を得た。

【0178】

この固体混合物を5mlのテフロン（イー アイ デュポン ドゥ ヌムール アンド カンパニー 登録商標）製ビーカーに入れ、イオン交換水1.5gとPI（和光純薬工業株式会社製 純度98%）2.5gが予め入れられた50mlのテフロン（イー アイ デュポン ドゥ ヌムール アンド カンパニー 登録商標）製のオートクレーブへ移し、170℃の温度下で158時間静止加熱した。加熱終了後、内容物を25℃まで冷却し、濾過により内容物から固体生成物を分離し、さらに、イオン交換水を用い、固体生成物を洗浄し、洗浄水のpHが9以下になるまで洗浄を繰り返した。こうして得た固体生成物を80℃の温度下で乾燥し、その得られた固体生成物1gに対して、2mol/lの硝酸を100ml加え、100℃の温度下で20時間酸処理し、酸処理終了後、濾過により得た固体を600℃の温度下で10時間焼成し、最終的な目的生成物MWW型チタノシリケート触媒を得た。このチタノシリケート触媒のチタン／ケイ素のモル比は0.0167であり、硼素／ケイ素のモル比は0.0018であった。

また、脱水状態で測定した赤外吸収スペクトルにおいて、該スペクトルが $930 \text{ cm}^{-1}$ に極大値をもつ吸収帯が見られた。

実施例1～実施例2で得た触媒1～触媒2のチタン／ケイ素のモル比、硼素／ケイ素のモル比を表4に示した。

【0179】

【表4】

表4

	番号	チタン／ケイ素のモル比	硼素／ケイ素のモル比
実施例1	触媒1	0.0233	0.0018
実施例2	触媒2	0.0167	0.0018

【0180】

実施例 3：チタノシリケート触媒 1 を用いた酸化化合物の製造

温度計、還流冷却器、磁気攪拌子を備えた、20 ml の三口フラスコにアリルアルコール 0.58 g (10 mmol)、溶媒としてアセトニトリル 3.9 g (5 ml)、を加え、次いで実施例 1 に示した MWW 型チタノシリケート触媒 (50 mg) を仕込み、60℃ の湯浴で加熱し、激しく攪拌した。反応混合物の温度が 57℃ に達した直後、30 質量% の過酸化水素水溶液 1.1 g (過酸化水素として 10 mmol) を系に加え、この時点を反応開始時刻とし、反応開始から 30 分経過するまで攪拌を続けた。反応開始から 30 分後すぐさま反応混合物を氷冷し反応を停止した。その後、反応混合物を濾過し、未反応のアリルアルコール、未反応の過酸化水素、水、生成物、および溶媒と触媒とを分離した。この時、得られた濾液中の有機物質濃度をガスクロマトグラフィーを用いて分析し、また、未反応の過酸化水素濃度を Ce (IV) を用いた電位差滴定により求めた。反応成績を表 5 に示す。アリルアルコールの転化率は 95.9% であり、生成したエポキシ化合物であるグリシドールの選択率は 99.7% であった。また、過酸化水素の転化率は 97.6% であり、過酸化水素の有効率は 98.0% であった。

【0181】

【表 5】

表 5

	触媒の種類			反応に用いた溶媒
	番号	チタン／ケイ素モル比 <sup>*5</sup>	硼素／ケイ素モル比 <sup>*5</sup>	
実施例 3	触媒 1	0.0233	0.0018	アセトニトリル
実施例 4	触媒 2	0.0167	0.0018	アセトニトリル
比較例 1	[Ti, B]-HFW型	0.0217	0.0204	アセトニトリル
比較例 2	MF1型	0.0192	—	アセトニトリル

	転化率 (%)		選択率 (mol%) <sup>*3</sup>		過酸化水素有効率 (%) <sup>*4</sup>
	アリルアルコール <sup>*1</sup>	過酸化水素 <sup>*2</sup>	グリシドール	グリセリン	
実施例 3	95.9	97.6	99.7	0.3	98.0
実施例 4	97.0	98.0	100	0	99.0
比較例 1	77.1	79.5	99.0	1.0	96.0
比較例 2	20.6	19.3	88.0	12.0	94.0

\*1 アリルアルコール転化率：消費されたアリルアルコール (mol) / 原料アリルアルコール (mol) × 100 (%)

\*2 過酸化水素転化率：消費された過酸化水素 (mol) / 原料過酸化水素 (mol) × 100 (%)

\*3 グリシドール選択率：グリシドール (mol) / {グリシドール (mol) + グリセリン (mol)} × 100 (mol%)

グリセリン選択率：グリセリン (mol) / {グリシドール (mol) + グリセリン (mol)} × 100 (mol%)

\*4 過酸化水素有効率：{グリシドール (mol) + グリセリン (mol)} / 消費された過酸化水素 (mol) × 100 (%)

\*5 モル比 (ICP発光分光分析により算出)

【0182】

実施例 4：チタノシリケート触媒 2 を用いた酸化化合物の製造

実施例 2 に示した MWW 型チタノシリケート触媒 (50 mg) を用いる他は実施例 3 と同様の操作を行った。反応成績を表 5 に示す。アリルアルコールの転化率は 97.0% であり、生成したエポキシ化合物であるグリシドールの選択率は 100% であった。また、過酸化水素の転化率は 98.0% であり、過酸化水素の有効率は 99.0% であった。

【0183】

比較例 1：比較触媒 1 直接合成法による MWW 型チタノシリケートの製造と酸化化合物の製造

25℃で、PI (和光純薬工業株式会社製 純度 98%) 182.5 g をイオン交換水 513 g に溶解し、PI 水溶液を調製した。この PI 水溶液を 2 等分に分け、激しく攪拌しながら一方に、テトラブチルオルトチタネート (和光純薬工業株式会社製 純度 95%) 18.0 g、もう一方に硼酸 (和光純薬工業株式会社製 99.5%) 1.24.2 g を加えた。30 分間攪拌を行いテトラブチルオルトチタネートの加水分解反応を完全に進行させた後、フュームドシリカ (Cab-o-sil M7D) 45 g をチタン、ホウ素を含む溶液それぞれに加えた。シリカ添加後 1 時間攪拌を行い 2 種の均一なゲルを得た。この 2 種のゲルを混合し、さらに 1 時間 30 分攪拌を続けモル比が、 $1 \cdot \text{SiO}_2 : 0.033 \cdot \text{TiO}_2 : 0.67 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 : 1.4 \cdot \text{PI} : 19 \cdot \text{H}_2\text{O}$  となる混合物を得た。

【0184】

このゲルを 2 リットルのテフロン (イー アイ デュポン ドゥ ヌムール アンド カンパニー 登録商標) 製のオートクレーブへ移し、130℃の温度下 100 rpm の回転速度で 24 時間攪拌を行い、次いで 150℃の温度下 100 rpm の回転速度で 24 時間攪拌を行い、さらに、170℃の温度下 100 rpm の回転速度で 120 時間攪拌を行った。攪拌終了後、内容物を 25℃まで冷却し、濾過により内容物から固体生成物を分離し、さらに、イオン交換水を用い、固体生成物を洗浄し、洗浄水の pH が 9 以下になるまで洗浄を繰り返した。こうして得た固体生成物を 50℃の温度下で乾燥し、その得られた固体生成物 1 g に対して、6 mol/l の硝酸を 20 ml 加え、100℃の温度下で 20 時間酸処理し、酸処理終了後濾過により得た固体を 530℃の温度下で 10 時間焼成し、

MWW型チタノシリケート触媒を得た。このチタノシリケート触媒のチタン／ケイ素のモル比は0.0217であり、珪素／ケイ素のモル比は0.0204であった。また、脱水状態で測定した赤外吸収スペクトルにおいて、該スペクトルが $960\text{ cm}^{-1}$ に極大値をもつ吸収帯が見られた。スペクトルを図7に示す。

#### 【0185】

この直接合成法によるMWW型チタノシリケート触媒を使用する他は、実施例3同様の操作を行った。反応成績を表5に示す。

#### 【0186】

### 比較例2：比較触媒2 MFI型チタノシリケート触媒の製造と酸化化合物の製造

磁気攪拌子を備えた500mlのビーカーにテトラエチルオルトシリケート（和光純薬工業株式会社製）62.5gを加え、次いで30℃の温度下、20質量%のテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド水溶液（東京化成工業社製）107gを10分間で加えた。1.0時間攪拌後、イソプロピルアルコール（和光純薬社製）38gとテトラブチルオルトチタネート（東京化成社製）14gの混合物を30分かけて加えた。30℃で30分間攪拌した後、80℃の湯浴を用いて混合物を加熱し、2時間攪拌を続けた。こうして得た混合物に水を230g加え、テフロン（イー アイ デュポン ドゥ ヌムール アンド カンパニー 登録商標）製のオートクレーブに移し、175℃で48時間水熱合成を行った。水熱合成終了後、内容物をオートクレーブから取り出し、遠心分離により固体生成物を分離した。こうして得た固体生成物を蒸留水を用い洗浄した。洗浄終了後、空気存在下、500℃で8時間焼成し、有機物の除去を行った。更に、焼成により得られた固体物1gに対し、1.0mol/lの硝酸水溶液20mlを用いて酸洗浄を12時間行い、酸洗浄終了後、濾過により固体生成物を分離した。次いで、この固体生成物を500℃、12時間、空気存在下焼成し、チタン／ケイ素のモル比が0.0192である目的のMFI型チタノシリケート触媒を得た。また、脱水状態で測定した赤外吸収スペクトルにおいて、該スペクトルが $960\text{ cm}^{-1}$ に極大値をもつ吸収帯が見られた。スペクトルを図8に示す。

このMFI型チタノシリケート触媒を使用する他は、実施例3同様の操作を行

った。反応成績を表5に示す。

【0187】

#### 実施例5：反応基質の検討

温度計、還流冷却器、磁気攪拌子を備えた、20mlの三口フラスコに2-ヘキセン0.84g(10mmol)、アセトニトリル7.8g(10ml)を加え、次いで実施例1に示したMWW型チタノシリケート触媒1(50mg)を仕込み、60℃の湯浴で加熱し、激しく攪拌した。反応混合物の温度が57℃に達した直後、30質量%の過酸化水素1.1g(過酸化水素として10mmol)を系に加え、この時点を反応開始時刻とし、反応開始から2時間経過するまで攪拌を続けた。反応開始から2時間後すぐさま反応混合物を氷冷し、反応を停止した。その後、反応混合物を濾過し、未反応の2-ヘキセン、未反応の過酸化水素、水、生成物、及び溶媒と触媒を分離した。この時、得られた濾液中の有機物質濃度をガスクロマトグラフィーを用いて分析し、また、未反応の過酸化水素濃度をCe(IV)を用いた電位差滴定により求めた。反応成績を表6に示す。目的エポキシド化合物である2,3-エポキシヘキサンの収率は、70.0%であった。

【0188】

【表6】

表6

	基質	エポキシド生成物	エポキシド収率(%) <sup>*1</sup>
実施例5	2-ヘキセン	2,3-エポキシヘキサン	70.0
実施例6	シクロヘキセン	シクロヘキセンオキシド	7.5
比較例3	2-ヘキセン	2,3-エポキシヘキサン	50.3
比較例4	シクロヘキセン	シクロヘキセンオキシド	2.2
比較例5	2-ヘキセン	2,3-エポキシヘキサン	16.8
比較例6	シクロヘキセン	シクロヘキセンオキシド	0.9

\*1エポキシド収率：エポキシド生成量(mol)/原料過酸化水素量(mol)×100(%)

【0189】

#### 実施例6

シクロヘキセン 0.82 g (10 mmol)、30 質量%の過酸化水素 0.55 g (過酸化水素として 5 mmol) を用いる他は実施例 5 と同様の操作を行った。反応成績を表 6 に示す。目的エポキシド化合物であるシクロヘキセンオキシドの収率は、7.5%であった。

【0190】

#### 比較例 3 ～ 比較例 4

比較例 1 で得た直接合成法による MWW 型チタノシリケート触媒を使用する他は実施例 5 ～ 実施例 6 と同様の操作を行った。反応成績を表 6 に示す。目的エポキシド化合物である 2, 3-エポキシヘキサンの収率は、50.3%、シクロヘキセンオキシドの収率は、2.2%であった。

【0191】

#### 比較例 5 ～ 比較例 6

比較例 2 で得た MFI 型チタノシリケート触媒を使用する他は実施例 5 ～ 実施例 6 と同様の操作を行った。反応成績を表 6 に示す。目的エポキシド化合物である 2, 3-エポキシヘキサンの収率は、16.8%、シクロヘキセンオキシドの収率は、0.9%であった。

【0192】

#### 実施例 7：各種 Si/Ti 比の MWW 型チタノシリケートの調製

実施例 1 と同じ方法でテトラブチルオルトチタネートの使用量を調整することにより、5 種の異なる Si/Ti 比を有する MWW 型チタノシリケートを調製した。最終的に得られた生成物の Ti/Si 比は 0.027、0.023、0.016、0.008、0.004 であり、この逆数である Si/Ti 比は 37、44、64、124、240 であった。これらのサンプルの IR スペクトルを図 9 に示す。Ti の含量が多くなるほど (Si/Ti 比が小さいほど)  $930\text{ cm}^{-1}$  および  $1010\text{ cm}^{-1}$  の吸収帯の大きさが増加する傾向があり、これらの吸収帯がチタノシリケートに含まれる Ti 量と相関があることがわかる。

【0193】

#### 実施例 8：層剥離型チタノシリケート触媒 3 の調製

[Ti-MWW (P) の調製]

25℃で、PI（和光純薬工業株式会社製 純度98%）14.5gをイオン交換水30gに溶解し、PI水溶液を調製した。激しく攪拌しながらこのPI水溶液にテトラブチルオルトチタネート（和光純薬工業株式会社製 純度95%）2.3gを加えた。30分間攪拌を行いテトラブチルオルトチタネートの加水分解を完全に進行させた後、実施例1で調製した硼素／ケイ素のモル比0.0017の脱ボロシリケートBを10g加え、さらに2時間攪拌を続け、モル比が、 $1 \cdot \text{SiO}_2 : 0.038 \cdot \text{TiO}_2 : 1 \cdot \text{PI} : 10 \cdot \text{H}_2\text{O}$ となる混合物を得た。

## 【0194】

この混合物を150mlのテフロン製のオートクレーブへ移し、175℃の温度下40rpmの回転速度で158時間攪拌を行った。攪拌終了後、内容物を25℃まで冷却し、濾過により内容物から固体生成物を分離し、さらに、イオン交換水を用い、固体生成物を洗浄し、洗浄水のpHが9以下になるまで洗浄を繰り返した。こうして得た固体生成物を80℃の温度下で乾燥してMWW型ゼオライトの前駆体である層状チタノシリケートTi-MWW(P)を得た。この層状物質のチタン／ケイ素のモル比は0.033であり、硼素／ケイ素のモル比は0.0019であった。

## 【0195】

## [Ti-MWW(P)の修飾]

得られたTi-MWW(P)固体生成物1gに対して、2mol/lの硝酸を20ml加え、100℃の温度下で18時間酸処理した。酸処理後のサンプルをヘキサデシルトリメチルブロミド（Aldrich社製 純度99%）5.6g、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（東京化成社製 純度22.5%水溶液）6.0g、イオン交換水12gを混合して得た水溶液に入れた。スラリーのpHは12.0であった。このスラリーを80℃に加熱して16時間放置した。続いて、その懸濁液を超音波照射器中で300W、35kHzで1時間処理した後、pHが2以下になるまで2mol/lの硝酸をかくはんしながらスラリーに添加した。

## 【0196】



固形物を遠心分離で回収し、さらに、イオン交換水を用いて固体生成物を洗浄し、洗浄水のpHが9以下になるまで洗浄を繰り返した。こうして得た固体生成物を80℃の温度下で乾燥した後、600℃の温度下で焼成した。その得られた固体生成物1gに対して、6mol/lの硝酸を30ml加え、100℃の温度下で20時間酸処理し、酸処理終了後、濾過により得た固体を600℃の温度下で10時間焼成した。この修飾された層状物質のチタン/ケイ素のモル比は0.024であった。

【0197】

得られた修飾された層状物質のXRDパターンを図10に示す。MWW型ゼオライト物質と似た位置に回折線を与えることから、MWW型類似の構造を維持していることがわかる。また、IRの吸光度スペクトルを図11に、その1次および2次微分スペクトルを図12、13に示す。鮮明ではないが、図13の2次微分スペクトルでは930 $\text{cm}^{-1}$ 前後で縦軸の0（ゼロ）を横切り極小値が930 $\text{cm}^{-1}$ 付近にあることから本発明の特徴である930 $\text{cm}^{-1}$ 付近に極大値を有する吸収帯を有していることがわかる。

【0198】

#### 実施例9：層剥離型チタノシリケート触媒4の調製

超音波の照射とその後の硝酸の添加によるpH調整を行わない以外は実施例8と同様にして修飾された層状チタノシリケートを得た。

この修飾された層状物質のチタン/ケイ素のモル比は0.026であった。

【0199】

#### 実施例10～実施例12

実施例1、8、9で得たチタノシリケート触媒1、3、4を各々10mg使用し、1-ヘキセン0.84g（10mmol）を用いる他は実施例5と同様の操作を行った。反応成績を表7に示す。目的エポキシド化合物である1,2-エポキシヘキサンの収率は、各々29.3%、51.8%、24.8%であった。また、得られた生成物のモル数を触媒に含まれるTiのモル数で除して求めたターンオーバー数（TON）は、各々934mol/mol-Ti、1390mol/mol-Ti、863mol/mol-Tiであった。

【0200】

【表7】

表7

	触媒	基質	エポキシド生成物	エポキシド収率 (%) <sup>*1</sup>	TON (mol/mol-Ti)
実施例10	触媒1	1-ヘキセン	1, 2-エポキシシヘキサン	29.3	934
実施例11	触媒3	1-ヘキセン	1, 2-エポキシシヘキサン	51.8	1390
実施例12	触媒4	1-ヘキセン	1, 2-エポキシシヘキサン	24.8	863
比較例7	比較触媒2	1-ヘキセン	1, 2-エポキシシヘキサン	12.0	49
実施例13	触媒1	シクロペンテン	シクロペンテンオキシド	15.7	89
実施例14	触媒3	シクロペンテン	シクロペンテンオキシド	58.9	306
実施例15	触媒4	シクロペンテン	シクロペンテンオキシド	36.0	174
比較例8	比較触媒2	シクロペンテン	シクロペンテンオキシド	16.3	69
実施例16	触媒1	シクロオクテン	シクロオクテンオキシド	4.3	24
実施例17	触媒3	シクロオクテン	シクロオクテンオキシド	28.2	147
実施例18	触媒4	シクロオクテン	シクロオクテンオキシド	14.4	76
比較例9	比較触媒2	シクロオクテン	シクロオクテンオキシド	1.6	7
実施例19	触媒1	シクロドデセン	シクロドデカンエポキシド	3.3	9
実施例20	触媒3	シクロドデセン	シクロドデカンエポキシド	20.7	57
実施例21	触媒4	シクロドデセン	シクロドデカンエポキシド	16.4	40
比較例10	比較触媒2	シクロドデセン	シクロドデカンエポキシド	1.2	3

\*1 エポキシド収率：エポキシド生成量 (mol) / 原料過酸化水素量 (mol) × 100 (%)

【0201】

比較例 7

比較例 2 で得た比較触媒 2 MFI 型チタノシリケート触媒を 25 mg 使用し、1-ヘキセン 0.42 g (5 mmol)、アセトニトリル 3.9 g (5 ml)、30 質量%の過酸化水素 0.55 g (過酸化水素として 5 mmol) を用いる他は実施例 10 と同様の操作を行った。反応成績を表 7 に示す。

【0202】

実施例 13～実施例 15

実施例 1、8、9 で得たチタノシリケート触媒 1、3、4 を各々 25 mg 使用し、シクロペンテン 0.34 g (5 mmol)、アセトニトリル 3.9 g (5 ml)、30 質量%の過酸化水素 0.55 g (過酸化水素として 5 mmol) を用い、40℃の湯浴で反応混合物の温度が 37℃に達した時点で反応を開始する他は実施例 10 と同様の操作を行った。反応成績を表 7 に示す。

【0203】

比較例 8

比較例 2 で得た比較触媒 2 MFI 型チタノシリケート触媒を使用する他は実施例 13 と同様の操作を行った。反応成績を表 7 に示す。

【0204】

実施例 16～実施例 18

シクロオクテン 0.55 g (5 mmol)、アセトニトリル 7.8 g (10 ml)、30 質量%の過酸化水素 0.55 g (過酸化水素として 5 mmol) を用いる他は実施例 10～12 と同様の操作を行った。反応成績を表 7 に示す。

【0205】

比較例 9

比較例 2 で得た MFI 型チタノシリケート触媒を使用する他は実施例 16 と同様の操作を行った。反応成績を表 7 に示す。

【0206】

実施例 19～実施例 21

シクロドデセン 0.42 g (2.5 mmol)、30 質量%の過酸化水素 0.275 g (過酸化水素として 2.5 mmol) を用いる他は実施例 10～12 と

同様の操作を行った。反応成績を表 7 に示す。

【0 2 0 7】

#### 比較例 1 0

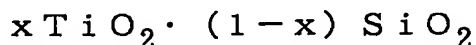
比較例 2 で得た M F I 型チタノシリケート触媒を使用する他は実施例 1 9 と同様の操作を行った。反応成績を表 7 に示す。

【0 2 0 8】

#### 【発明の効果】

上述したように、従来公知のチタノシリケート触媒に比べて本明細書記載の下記組成式 (1) で表され且つ脱水状態で測定した赤外吸収スペクトルにおいて、該吸収スペクトルの吸光度チャートが  $930 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  に極大値をもつ吸収帯を有することを特徴とするチタノシリケート触媒は、過酸化物を酸化剤とした酸化反応による、有機化合物の酸化化合物の製造において非常に有用な触媒となることは明らかである。

#### 組成式 (1)



(式中 x は 0.0001 ~ 0.2 である。)

【0 2 0 9】

また、本明細書記載の当該チタノシリケート触媒の製造方法によれば、効率よく高性能なチタノシリケート触媒を得ることができることは明らかである。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

ポストシンセシスによるチタノシリケートの製造方法を説明するための概念図である。

##### 【図 2】

実施例 1 で得られた物質の I R スペクトルである。

##### 【図 3】

図 2 の 1 次微分スペクトルである。

##### 【図 4】

図 2 の 2 次微分スペクトルである。

【図 5】

実施例 1 で得られた物質の X R D パターンである。

【図 6】

実施例 1 で得られた物質の U V スペクトルである。

【図 7】

比較例 1 で得られた物質の I R スペクトルである。

【図 8】

比較例 2 で得られた物質の I R スペクトルである。

【図 9】

実施例 7 で得られた各種 S i / T i 比を有する M W W 型チタノシリケートの I R スペクトルである。

【図 1 0】

実施例 8 で得られた触媒 3 物質の X R D パターンである。

【図 1 1】

実施例 8 で得られた触媒 3 物質の I R スペクトルである。

【図 1 2】

図 1 1 の 1 次微分スペクトルである。

【図 1 3】

図 1 1 の 2 次微分スペクトルである。

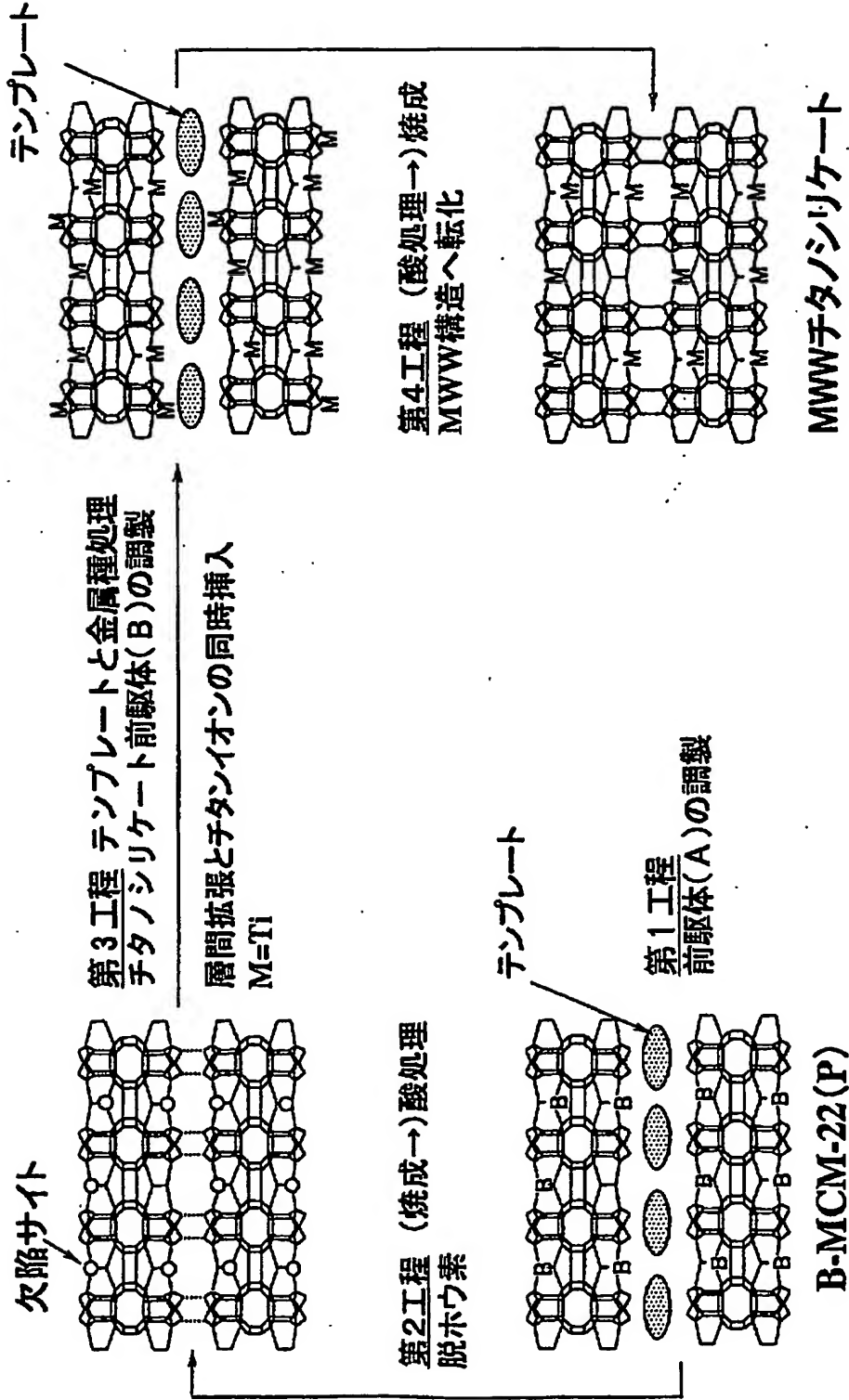
【書類名】

図面

【図1】

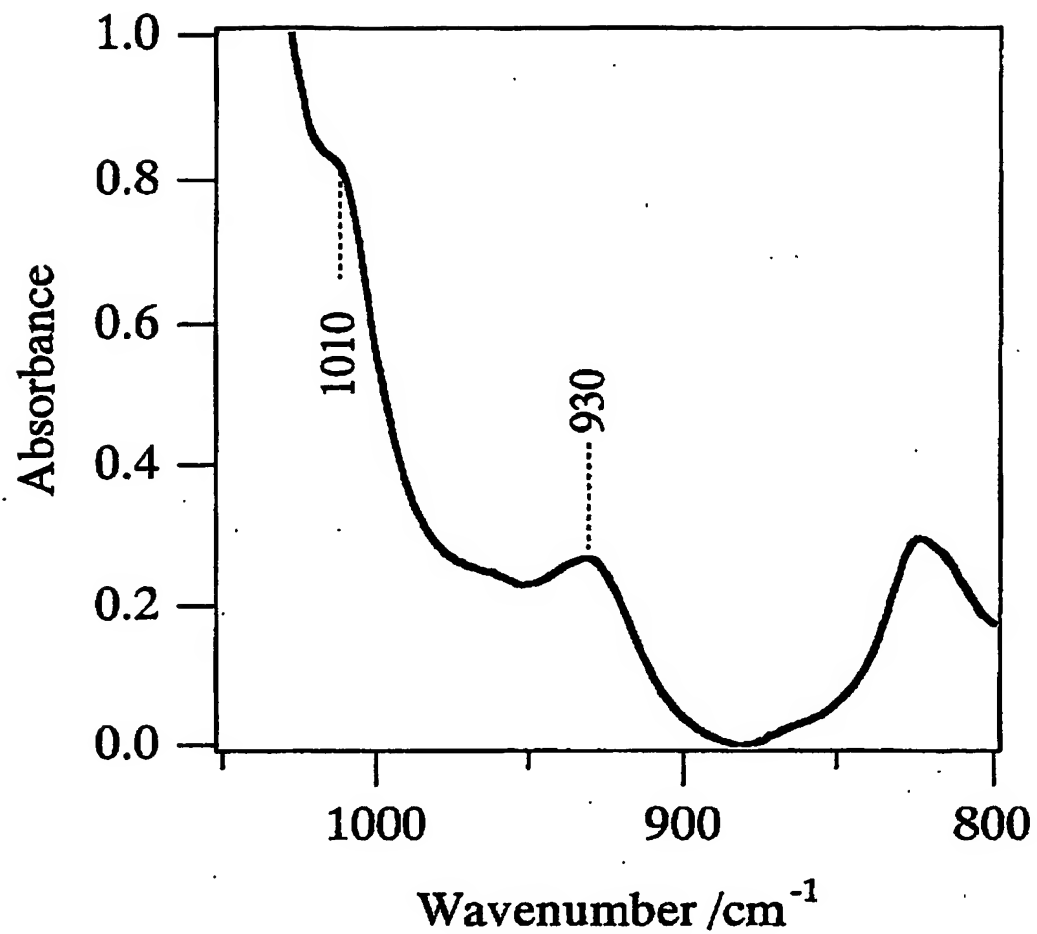
図1

ポストシンセシス法によるMWW型チタノシリケートの製造方法 概念図



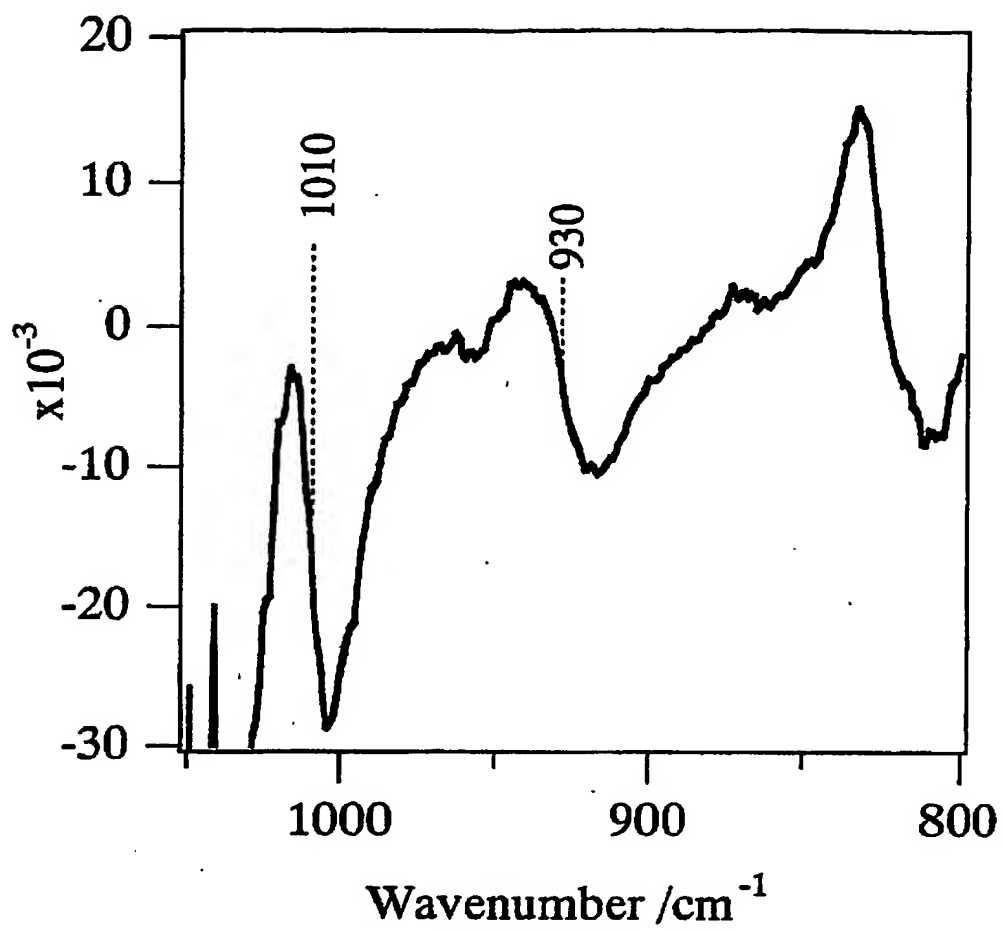
【図2】

図2



【図3】

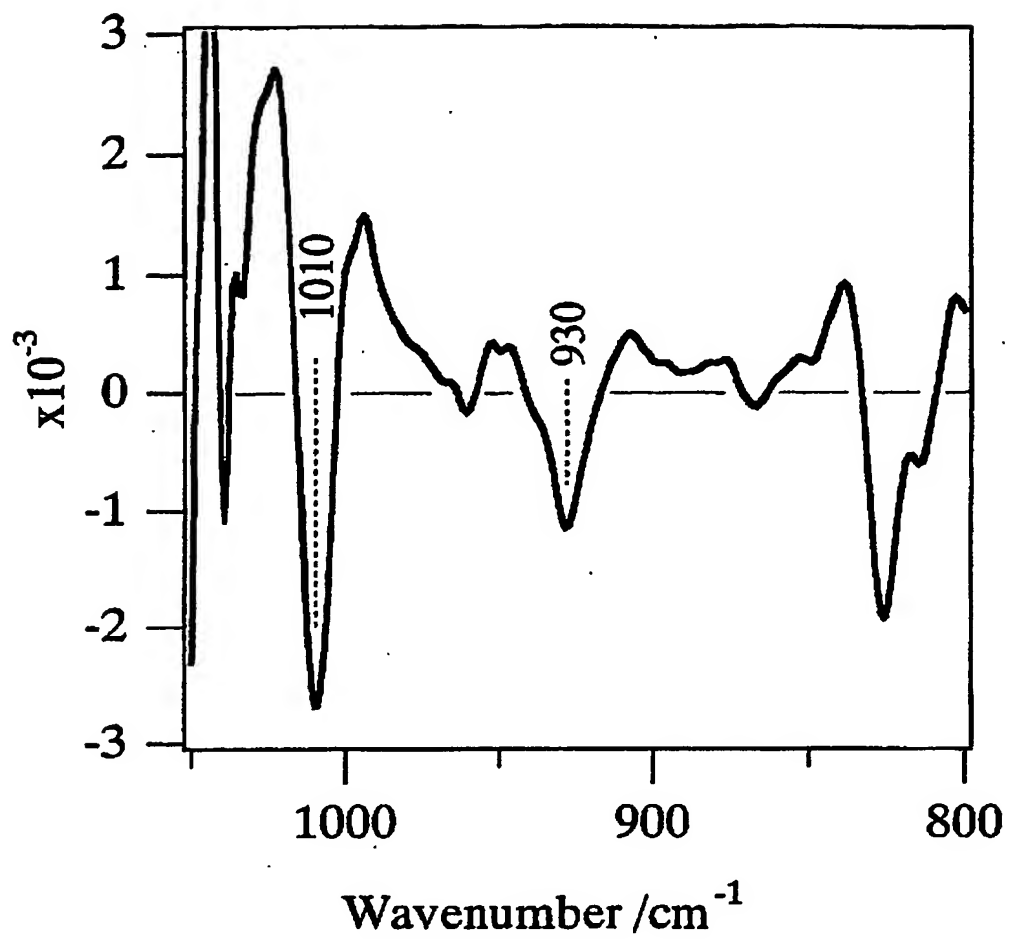
図3





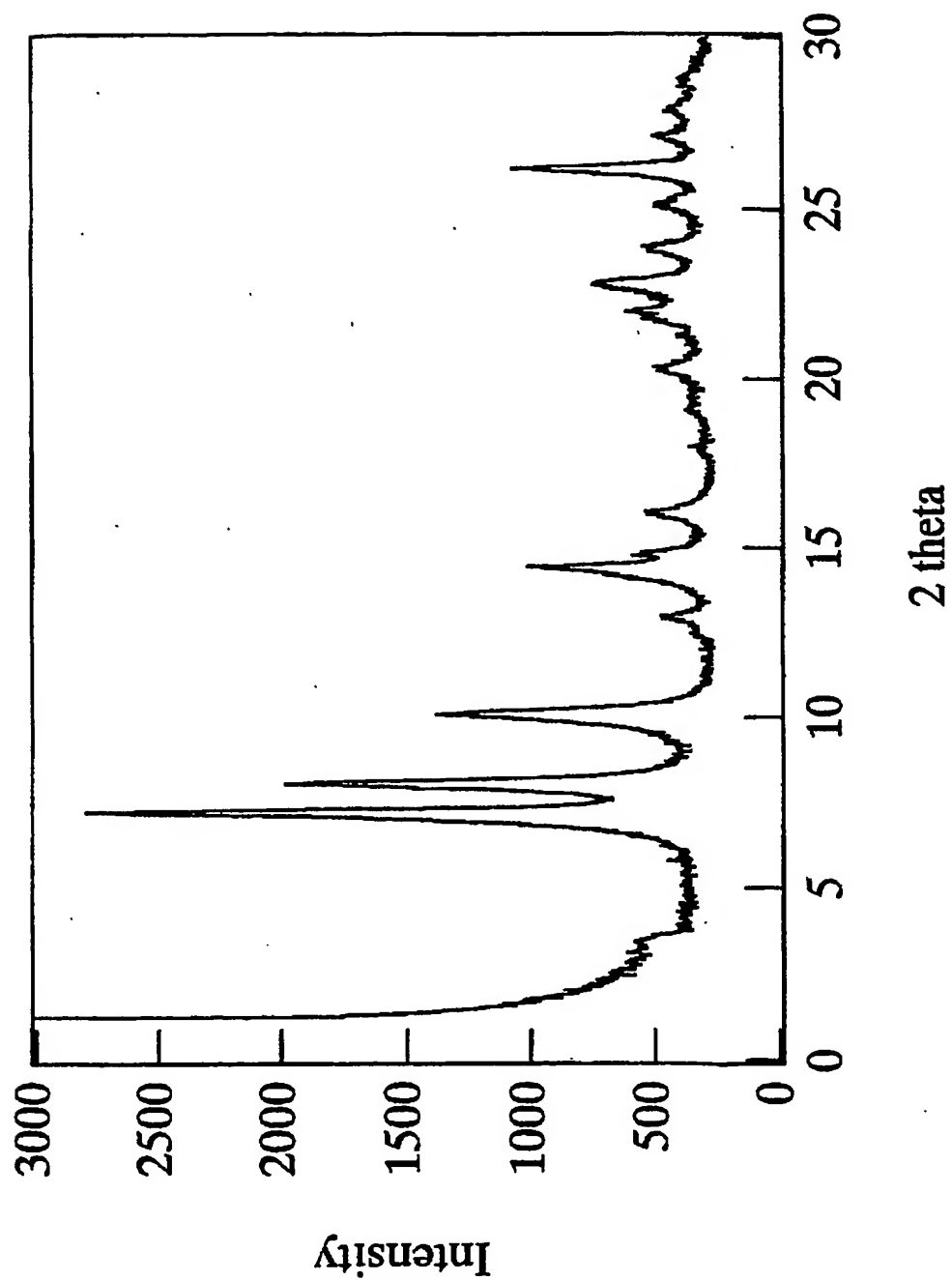
【図4】

図4



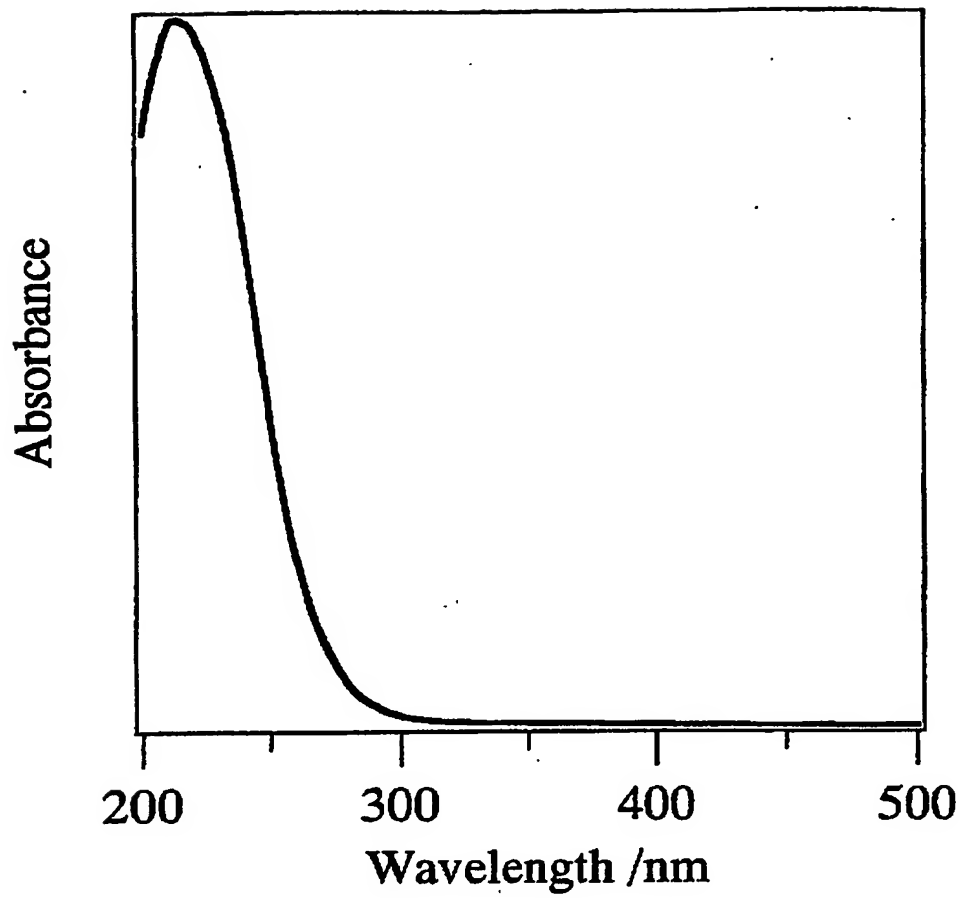
【図5】

図5



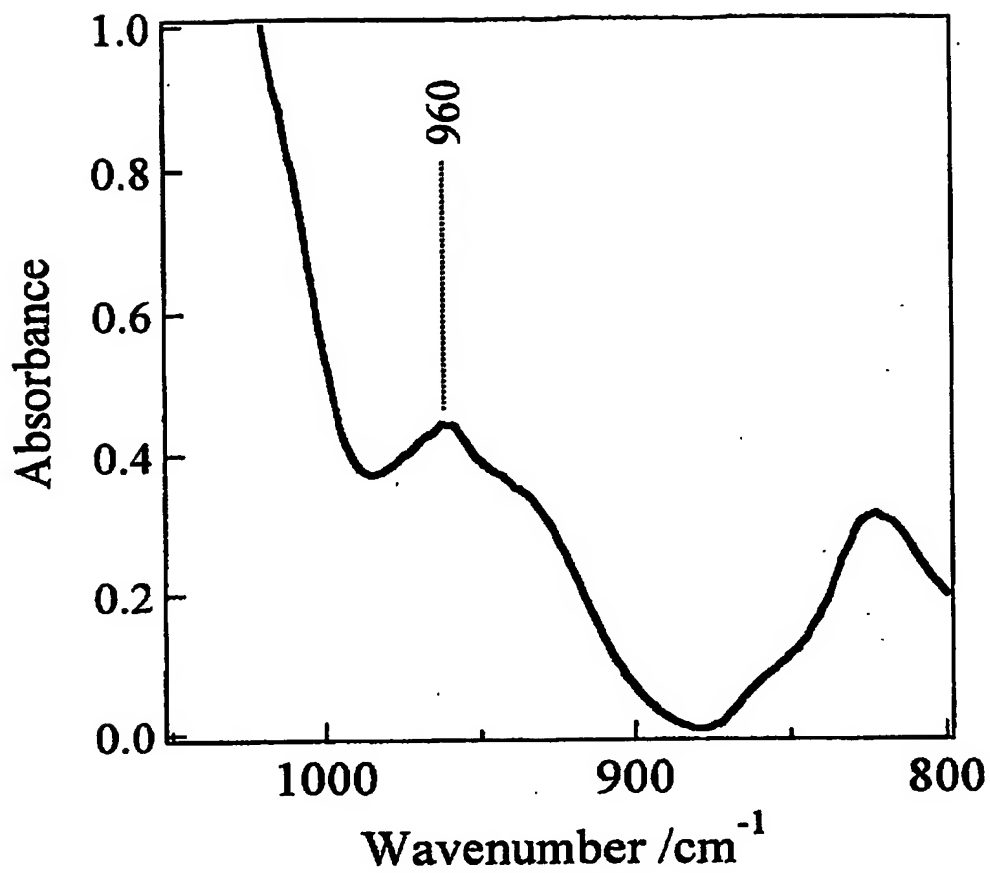
【図 6】

図 6



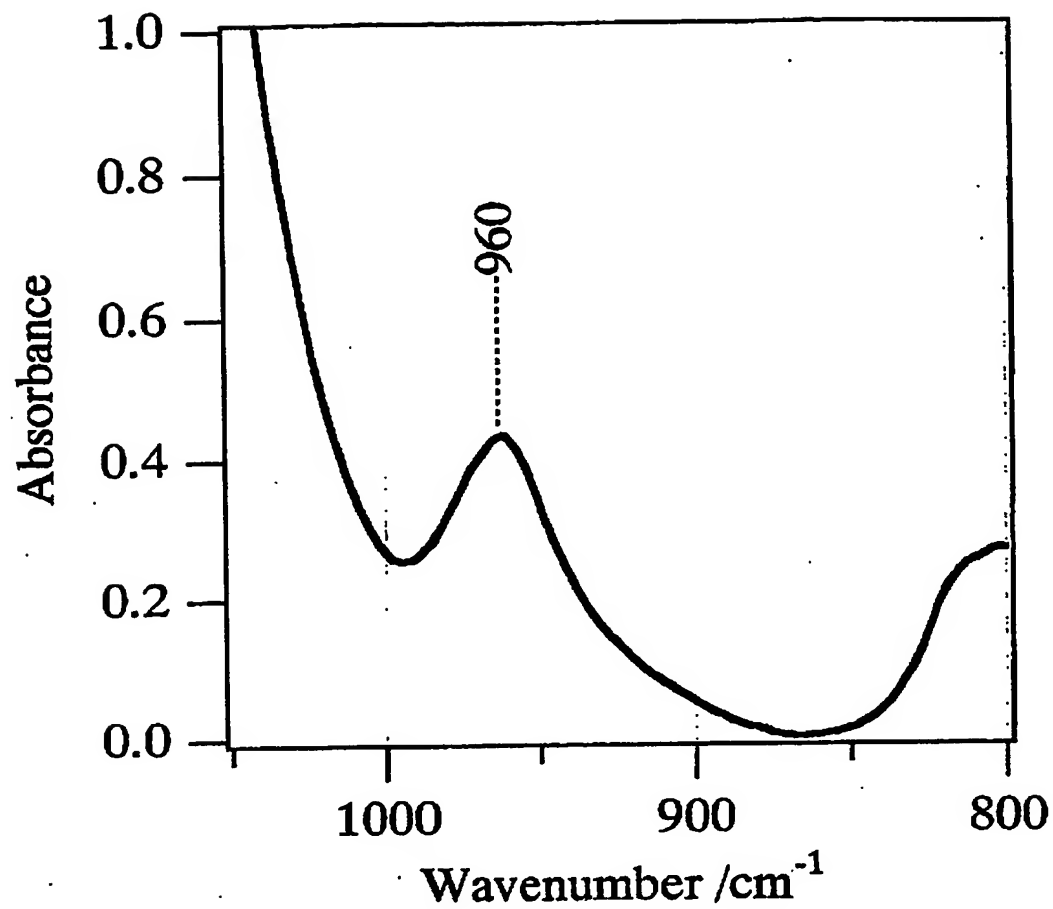
【図7】

図7



【図 8】

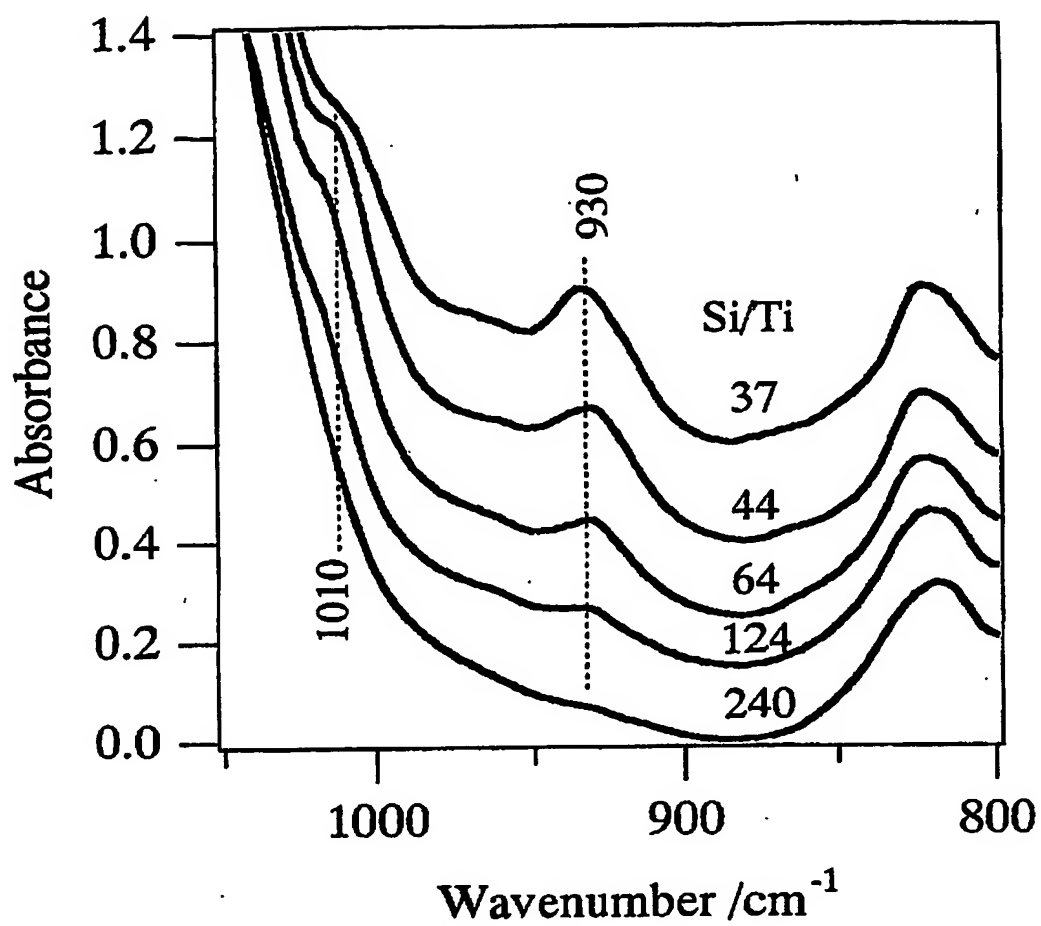
図8



TS-1

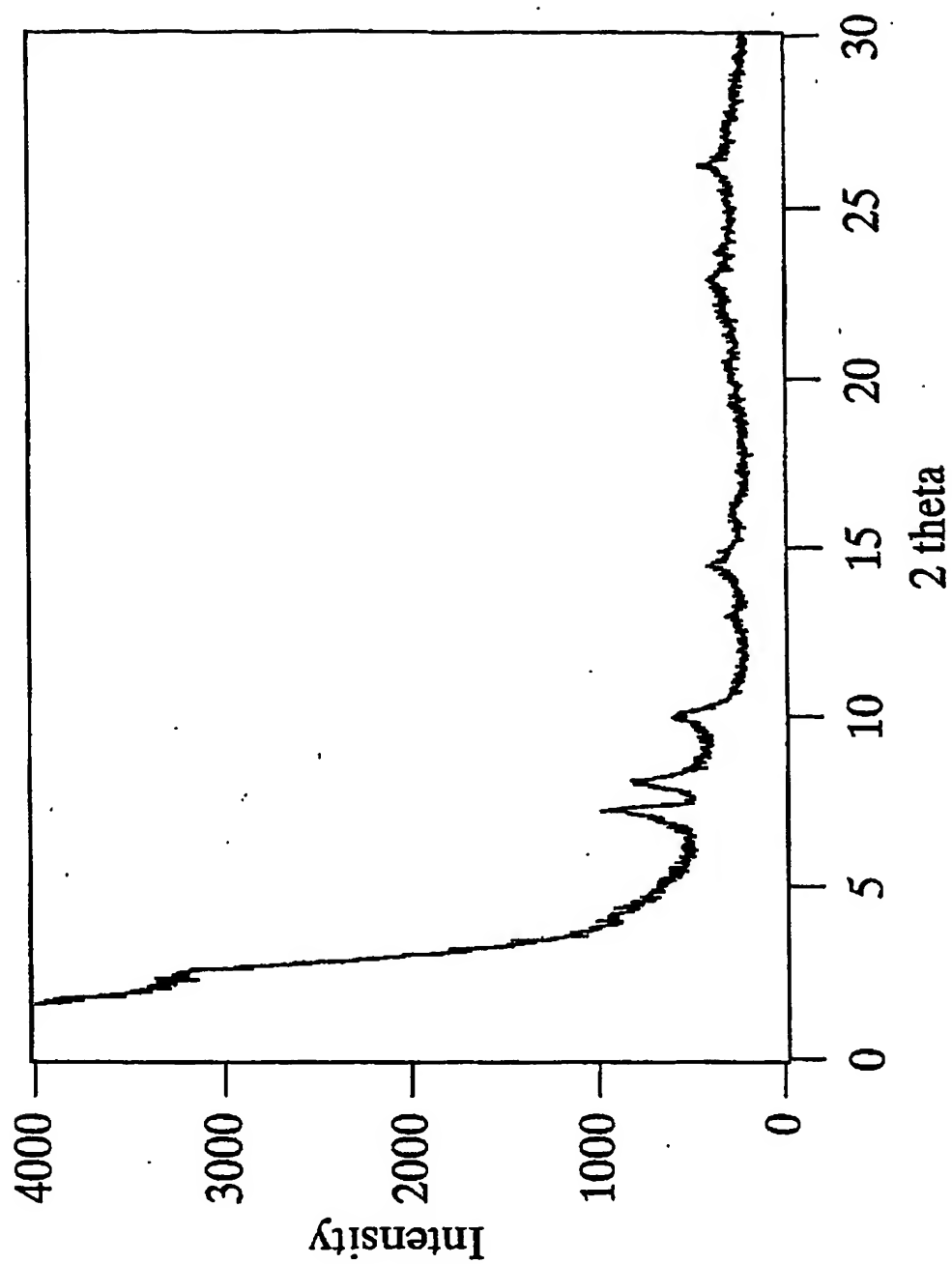
【図9】

図9



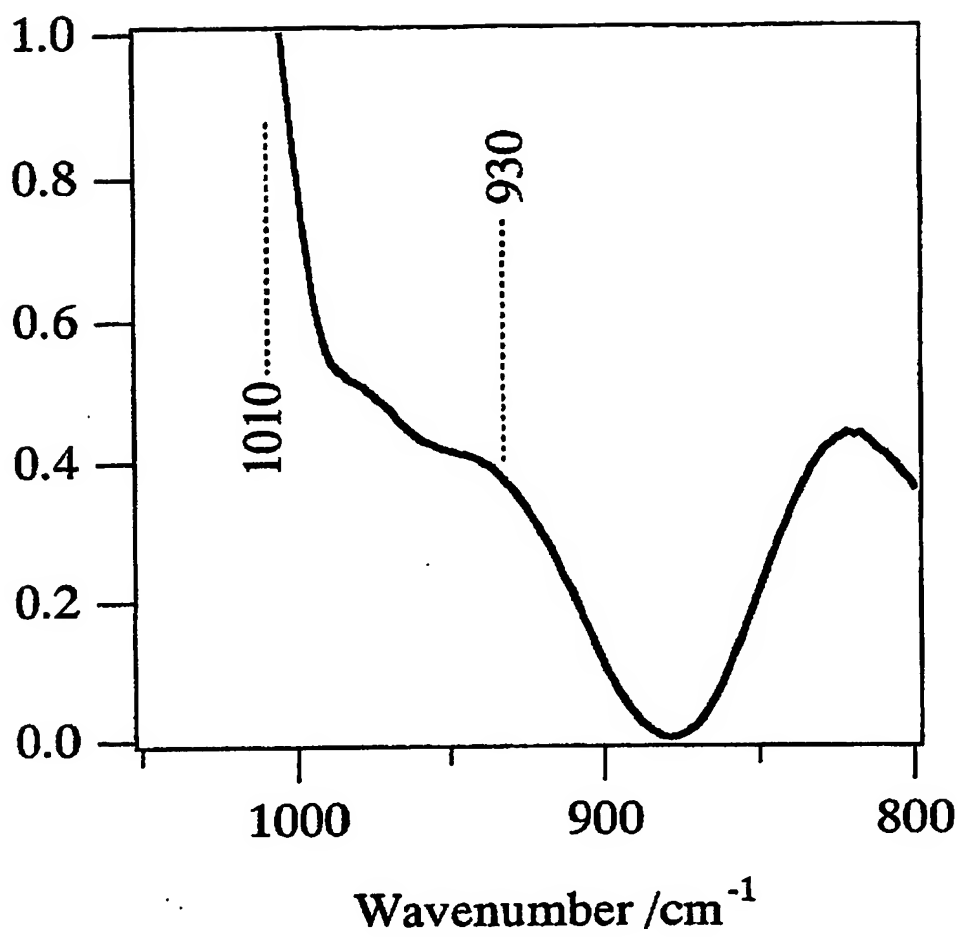
【図10】

図10



【図 11】

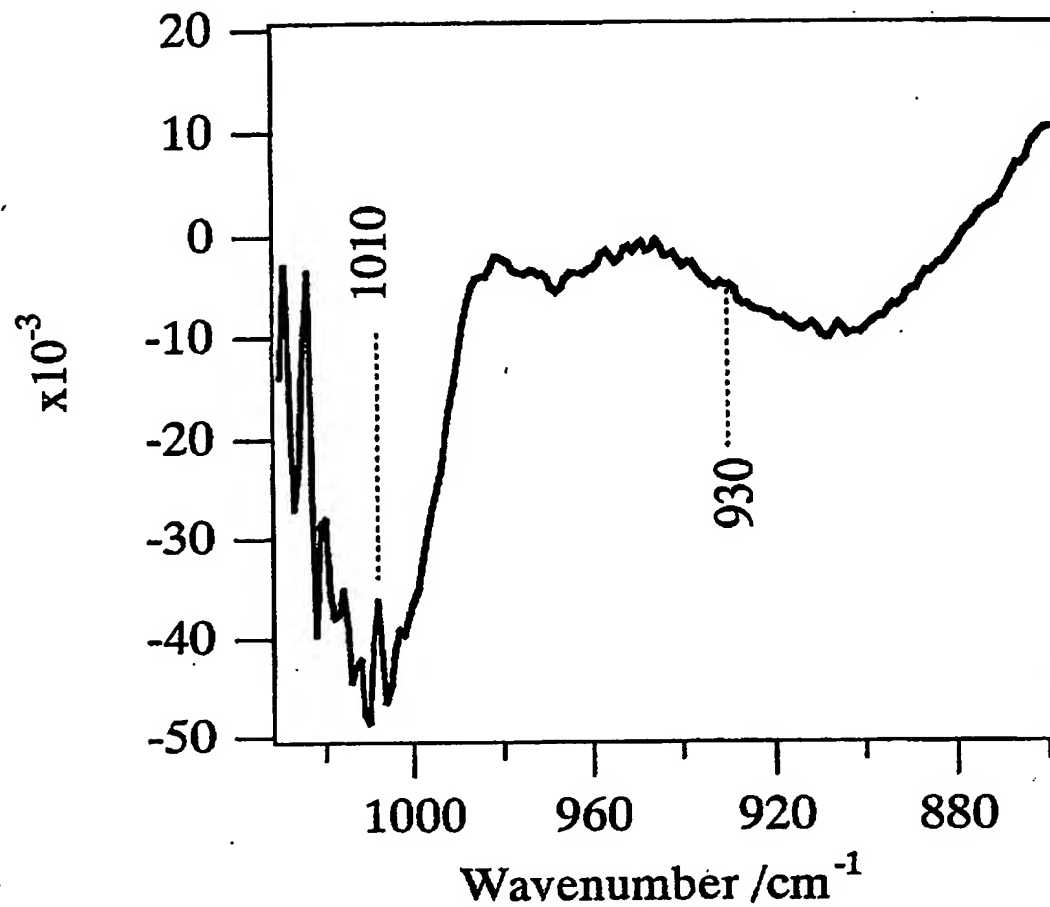
図 11





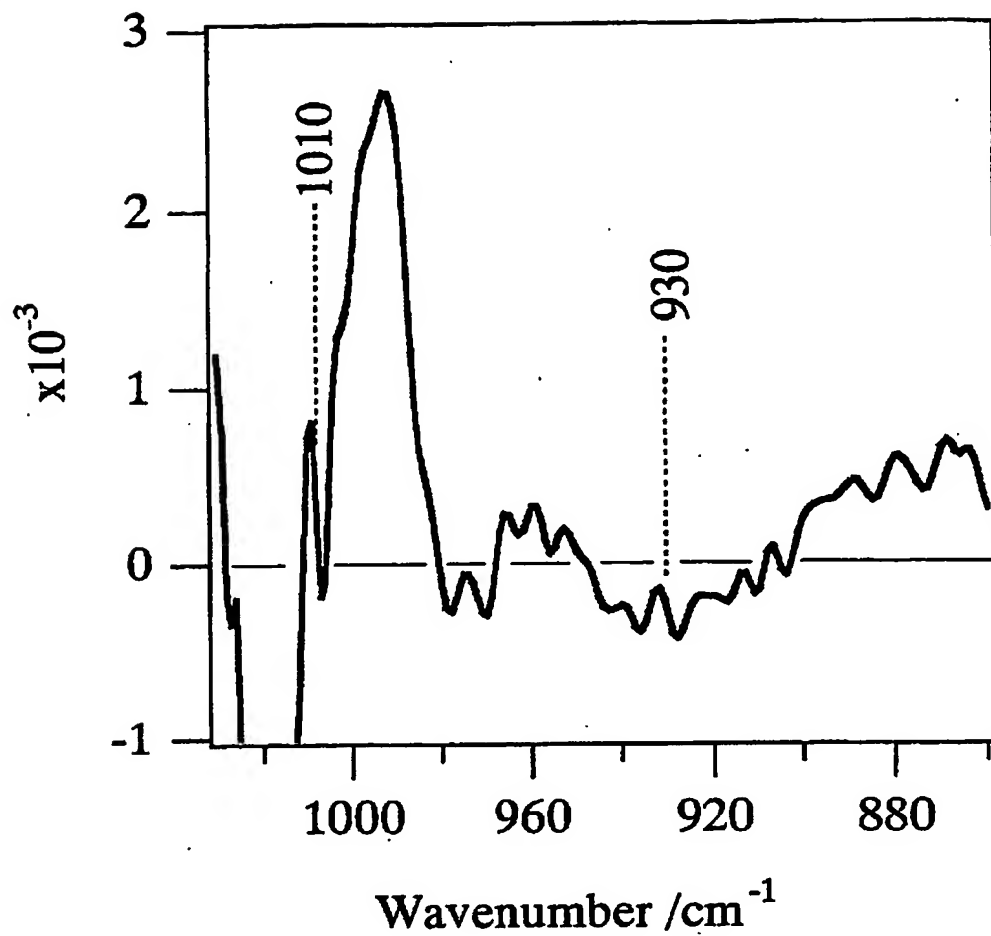
【図 12】

図12



【図 13】

図13



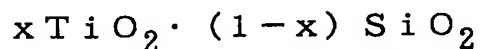
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 有機化合物の酸化反応の触媒に用いることが可能なチタノシリケート触媒の提供、該触媒の製造方法の提供、および該触媒を用いた酸化反応による酸化化合物の製造方法の提供。

【解決手段】 脱水状態で測定した赤外吸収スペクトルにおいて、該スペクトルのチャートが  $930 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  に極大値をもつ吸収帯を有することを特徴とする組成式 (1) で表されるチタノシリケートが、酸化化合物製造用触媒として有効であることを見いだした。

組成式 (1)



(式中  $x$  は  $0.0001 \sim 0.2$  である。)

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002004]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝大門1丁目13番9号
氏 名	昭和電工株式会社